



UNIVERSITÄT ROSTOCK

# Berechnung des dynamischen Strukturfaktors in warmer dichter Materie mit ab-initio-Simulationen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

Vorgelegt von

**Kai-Uwe Plagemann**

geb. am 01.09.1985 in Hamburg

Rostock, 30. September 2016

urn:nbn:de:gbv:28-diss2018-0045-7

1. Gutachter: Prof. Dr. Ronald Redmer  
Institut für Physik  
Universität Rostock

2. Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Glenzer  
Department: Photon Science Directorate  
Stanford University

Datum der Einreichung: 30.09.2016  
Datum der Verteidigung: 08.12.2017

Adresse: Universität Rostock  
Institut für Physik  
18059 Rostock

Tel: +49 381 498-6911  
Fax: +49 381 498-6912

Internet: <http://www.physik.uni-rostock.de/>  
E-Mail des Authors: [kai.plagemann@freenet.de](mailto:kai.plagemann@freenet.de)

---

## Abstract

The description and characterization of warm dense matter is an important, albeit challenging task for experiments and theory. X-ray Thomson scattering offers a possibility to characterize warm dense matter, as the physical quantity of the dynamic structure factor is proportional to the Thomson scattering spectra. This work aims at determining the dynamic structure factor from FT-DFT-MD-simulations. Such *ab-initio*-simulations combine classical molecular dynamics (MD) and density functional theory at finite temperature (FT-DFT). This approach allows the treatment of quantum and correlation effects beyond perturbation theory. With the presented method it is possible to calculate the ion feature from first principles, which will facilitate a better understanding of X-ray scattering in warm dense matter. The obtained resulting dynamic structure factors are compared to different theoretical models and available experiments for beryllium and boron.

## Kurzfassung

Die Beschreibung sowie Charakterisierung von warmer dichter Materie stellt ein wichtiges Forschungsgebiet, aber auch eine große Herausforderung für Experimente und Theorie dar. Eine Möglichkeit der Darstellung bilden Röntgen-Thomsonstreuungsexperimente, aus deren Resultaten der dynamische Strukturfaktor gewonnen werden kann. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Größe zudem auch aus FT-DFT-MD-Rechnungen zu erhalten. Solche *ab-initio*-Simulationen kombinieren klassische Molekulardynamik (MD) mit der Dichtefunktionaltheorie bei endlichen Temperaturen (FT-DFT). Diese Vorgehensweise ermöglicht eine weit über die Berechnung der Störungstheorie hinausgehende Behandlung von Quanten- und Korrelationseffekte. Mit der präsentierten Methode ist es möglich das Ionfeature *ab-initio* berechnet werden, was zu einem besseren Verständnis der Röntgenstreuung in warmer dichter Materie führt. Die so erhaltenen Strukturfaktoren werden mit anderen theoretischen Modellen und Experimenten für Beryllium und Bor verglichen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Warme dichte Materie und Plasmaparameter . . . . .	1
1.1.1. Theoretische Beschreibung der warmen dichten Materie . . . .	4
1.1.2. Weitere Parameter zur Charakterisierung des Plasmazustandes	5
1.2. Streuexperimente als Diagnostikmethode für die WDM . . . . .	6
1.2.1. Experimente zur Thomsonstreuung . . . . .	7
1.2.2. Thomsonstreuung: Streuleistung und Strukturfaktor . . . . .	8
1.3. Ziel und Gliederung der Arbeit . . . . .	9
<b>2. Grundlagen der DFT-MD und technische Details</b>	<b>11</b>
2.1. Das Vielteilchenproblem . . . . .	11
2.2. Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	12
2.3. Molekulardynamiksimulationen . . . . .	13
2.4. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	14
2.4.1. Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	14
2.4.2. Temperaturabhängigkeit für die Theoreme von Hohenberg und Kohn . . . . .	15
2.4.3. Kohn-Sham Formalismus . . . . .	16
2.4.4. Austausch-Korrelations-Funktional . . . . .	18
2.5. Anwendung in VASP . . . . .	19
2.5.1. Ebene Wellen . . . . .	19
2.5.2. Pseudopotential . . . . .	22
2.6. Gewinnung der physikalischen Daten aus der Simulation . . . . .	23
2.6.1. Bestimmung der thermodynamischen Größen . . . . .	23
2.6.2. Paarverteilungsfunktion . . . . .	24
2.6.3. Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	26
<b>3. Röntgen-Thomsonstreuung als Diagnostikmethode für warme dichte Materie</b>	<b>31</b>
3.1. Einführung in die Streugeometrie und Laser-Plasma Wechselwirkung	31
3.2. Kollektive und nicht-kollektive Streuung . . . . .	33
3.3. Der dynamische Strukturfaktor der freien Elektronen . . . . .	34
3.3.1. Die dielektrische Funktion . . . . .	35
3.3.2. Berechnung des dynamischen Strukturfaktors der freien Elek- tronen . . . . .	39
3.3.3. Berechnung des dynamischen Strukturfaktors mittels einer FT- DFT-MD-Simulation . . . . .	41

3.4.	Das Ionfeature . . . . .	45
3.4.1.	Ion-Ion Strukturfaktor . . . . .	45
3.4.2.	Formfaktoren . . . . .	49
3.4.3.	Ionfeature . . . . .	51
3.5.	Zusammenfassung . . . . .	52
<b>4.</b>	<b>Beryllium</b>	<b>55</b>
4.1.	Dynamischer Elektron-Elektron Strukturfaktor . . . . .	56
4.1.1.	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	56
4.1.2.	Stoßfrequenz und die Dielektrische Funktion . . . . .	59
4.1.3.	Dynamischer Strukturfaktor der freien Elektronen $S_{ee}^0(k, \omega)$ . . . . .	62
4.2.	Das Ionfeature und seine Bestandteile . . . . .	66
4.2.1.	Ergebnisse des Ion- und Elektron-Ion Strukturfaktors . . . . .	66
4.2.2.	Formfaktoren . . . . .	71
4.2.3.	Das Ionfeature . . . . .	76
4.2.4.	Neubewertung des experimentellen Spektrums . . . . .	77
4.2.5.	Nichtgleichgewichtsbedingungen . . . . .	82
4.3.	Zusammenfassung zu Beryllium . . . . .	87
<b>5.</b>	<b>Bor</b>	<b>89</b>
5.1.	Struktureigenschaften von Bor . . . . .	91
5.2.	Zusammenfassung zu Bor . . . . .	95
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>97</b>
6.1.	Ergebnisse der Arbeit . . . . .	97
6.2.	Ausblick . . . . .	99
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>103</b>
A.1.	Drude-Formel . . . . .	103
A.1.1.	Statischer Fall . . . . .	103
A.1.2.	Dynamischer Fall . . . . .	104
A.2.	Die Isotherme Kompressibilität . . . . .	106
<b>B.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>

# Abkürzungen

WDM	Warme dichte Materie
FEL	Freie Elektronenlaser
MD	Molekulardynamik
FT-DFT	Finite Temperatur Dichtefunktionaltheorie
VASP	Vienna Ab Initio Simulation Package
KS	Kohn-Sham
LDA	Lokale Dichtenäherung
GGA	Gradienten Dichtenäherung
PAW	„Projected augmented-wave“
FDT	Fluktuations-Dissipations-Theorem
RPA	Random Phase Approximation
LFC	Lokalfeldkorrekturen
BMA	Born-Mermin-Näherung
MA-AICF	Mermin-Näherung mit <i>ab-initio</i> -Stoßfrequenz
HNC	„hypernetted chain“
AA	„average atom“





# 1. Einleitung

Dichte Plasmen - im speziellen warme dichte Materie (WDM) - zu untersuchen ist von fundamentalem Interesse im Rahmen verschiedener physikalischer Anwendungen. Zu nennen ist insbesondere die Planetenphysik, und hierbei die Modellierung solarer und extrasolarer Planeten [1–5], sowie Brauen Zwergen [3; 6–9]. Auch die Trägheitsfusion stellt eine bedeutende Anwendung dar, die von der Untersuchung dichter Plasmen profitiert [10; 11].

Die Beschreibung von warmer dichter Materie mittels experimenteller und theoretischer Methoden ist eine große Herausforderung der modernen Physik. Die WDM ist durch Temperaturen von ungefähr 0.1 bis zu 100 eV mit Elektronendichten im Bereich der Festkörperdichte gekennzeichnet [12; 13]. Sie deckt dabei Zustände ab, die zwischen den traditionellen Bereichen kondensierter Materie und den Hochtemperaturplasmen einzuordnen sind. Um sie experimentell zu erlangen, existieren unter anderen Stoßwellenexperimente, die zum Beispiel mit Gaskanone, schnellen Draht- sowie chemischen Explosionen, Z-Maschinen, oder Hochleistungslasern durchgeführt werden. Diese dynamischen Methoden werden dazu genutzt, um Materie unter extremen Bedingungen zu komprimieren. Jedoch sind sie mit relativen großen Fehlerbalken verbunden. Durch eine isochore Heizung des Targets, beispielsweise hervorgerufen durch Schwerionendeposition oder über intensive kurzwellige Laserstrahlung, wie sie Vakuum-UV-Laser oder freie Elektronenlaser bieten, lässt sich eine höhere Genauigkeit erreichen.

Im Gegensatz zu Festkörpern weist die WDM keine Fernordnung auf und im Vergleich zu idealen Plasmen lassen sich Korrelationseffekte nicht ignorieren. Stattdessen kombiniert die WDM Eigenschaften beider Bereiche, und es ergibt sich auf Grund der Komplexität eine Vielzahl physikalischer Forschungsfelder [14; 15]. Durch seine speziellen Eigenschaften stellt die theoretische Beschreibung der WDM eine große Herausforderung für die Vielteilchenphysik [16] dar, auf welche im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

## 1.1. Warme dichte Materie und Plasmaparameter

Materiezustände werden durch die Parameter Dichte und Temperatur charakterisiert. Dabei treten unterschiedliche Aggregatzustände auf, die in einem Phasendiagramm durch zusammenhängende Gebiete sichtbar werden. Einer dieser Aggregatzustände ist das Plasma. Es beschreibt dabei ein Vielteilchensystem, welches aus ge-

ladungen frei beweglichen Teilchen wie Elektronen und Ionen, besteht, mit der Masse  $m_i$ , der Teilchendichte  $n_i$  sowie der Ladung  $e_i$  und kann entsprechend seiner Dichte und Temperatur verschiedene Eigenschaften in der Temperatur-Dichte-Ebene einnehmen, vgl. Abb. 1.1. Ungefähr 99% der sichtbaren Materie im Universum befindet sich im Plasmazustand, vornehmlich in den Sternen und im interstellaren Raum. In unserem Sonnensystem seien z. B. die Sonne und die Gasplaneten [18] genannt.

Um das Plasma zu charakterisieren, lassen sich dimensionslose Plasmaparameter einführen, welche sowohl die thermische Energie als auch die Fermi- und Korrelationsenergien in Beziehung setzen. Ein Plasma kann bei entsprechender Dichte und Temperatur entartete Zustände annehmen und Quanteneigenschaften aufzeigen. Diese Entartung tritt bei geringen Temperaturen und hohen Dichten auf. Die Entartung lässt sich über [19]

$$n_\alpha \Lambda_\alpha^3 = n_\alpha \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_\alpha k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.1)$$

abschätzen. Dabei ist  $\Lambda_\alpha$  die thermische Wellenlänge eines Teilchen der Sorte  $\alpha$  mit der Masse  $m_\alpha$  und der Teilchendichte  $n_\alpha$ . Bei hohen Dichten und geringen Temperaturen gilt  $n_\alpha \Lambda_\alpha^3 > 1$  und das System ist entartet. Der Einfluss quantenstatistischer Effekte überwiegt gegenüber dem Einfluss der thermischen Bewegung. Analog lässt sich die Entartung bzw. der Quantencharakter des Systems über den Entartungsparameter  $\Theta$  charakterisieren. Dieser Parameter wird über das Verhältnis der thermischen Energie zur Fermienergie definiert [20],

$$\Theta = \frac{k_B T}{E_F^\alpha} = \frac{k_B T 2m_\alpha}{\hbar^2 (3\pi^2 n_\alpha)^{2/3}}. \quad (1.2)$$

Der Entartungsparameter  $\Theta$  wird in der Regel für die Elektronen betrachtet, da sie meistens die Quanteneffekte bestimmen. Da ein Elektron ein Fermion ist, kann auf Grund des Pauli-Prinzips ein Quantenzustand nur von einem einzelnen Elektron besetzt werden. Für ein Elektronensystem mit einer hohen Dichte, wie die Leitungselektronen in einem Metall, nimmt der Entartungsparameter Werte  $\Theta \ll 1$  an. Hier dominieren die Quanteneffekte über die thermische Bewegung und es tritt somit ein entartetes Elektronengas auf, welches z. B. für eine hohe elektrische Leitfähigkeit verantwortlich ist. Für  $\Theta \gg 1$  ist ein klassisches Plasma zu erwarten, in welchem die Quanteneffekte vernachlässigt werden können. In Abb. 1.1 sind in Gebieten mit  $\Theta < 1$  die Quanteneffekte dominierend, während sich in Gebieten  $\Theta > 1$  die Materie in erster Näherung mit den Gesetzen der klassischen Physik beschreiben lässt.

Eine weitere Größe zur Klassifizierung eines Plasmas ist die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Hierfür wird ein Kopplungsparameter  $\Gamma$  eingeführt, welcher über das Verhältnis der Coulombenergie  $E_C$  zwischen zwei Teilchen und der

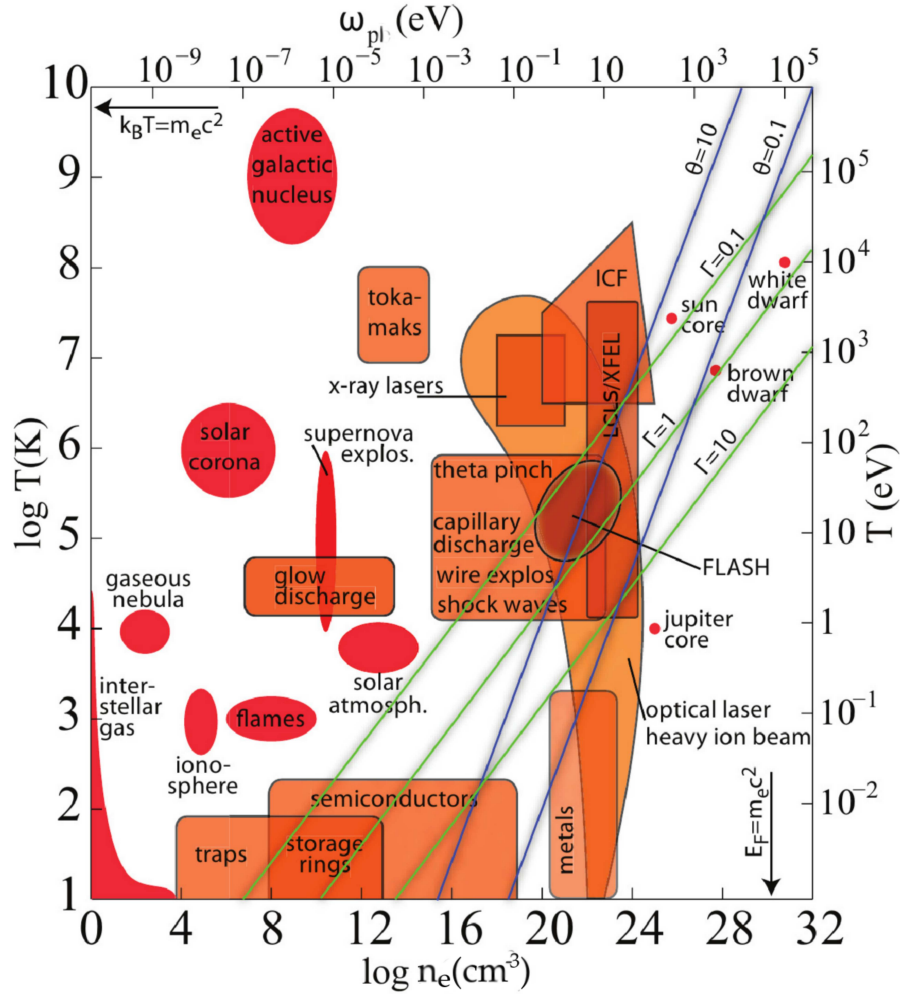


Abbildung 1.1.: Darstellung verschiedener Plasmen in einer Dichte-Temperatur-Ebene nach [17]. Zu sehen sind Plasmen, welche durch experimentelle Methoden erzeugt werden können, z. B. durch Tokamaks, XFEL, Stoßwellenexperimente. Zusätzlich sieht man Plasmen, die im Universum in Braunen Zwergen und Gasnebeln oder den Kernen der Sonne und Jupiters vorkommen. Die Plasmen werden mit den Plasmaparametern, wie dem Kopplungsparameter  $\Gamma$  (grüne Linien) und dem Entartungsparameter  $\Theta$  (blaue Linien) klassifiziert. Dabei findet sich im oberen linken Bereich nicht-entartete und schwach gekoppelte (ideales) Plasmen und im rechten unteren Bereich stark gekoppelte und entartete Plasmen.

thermischen Energie definiert ist [19; 20],

$$\Gamma = \frac{E_C}{k_B T} = \frac{e^2 (\frac{4}{3} \pi n_e)^{1/3}}{4 \pi \epsilon_0 k_B T} . \quad (1.3)$$

Durch den Kopplungsparameter lässt sich beschreiben, ob ein System durch die kinetische Energie der Teilchen ( $\Gamma < 1$ ) oder durch ihre Wechselwirkungsenergie ( $\Gamma > 1$ ) dominiert wird. Auf diese Weise kann eine Trennung zwischen stark korrelierten und nahezu idealen Systemen vorgenommen werden. Im Rahmen großer Temperaturen und niedriger Dichten zeigt das Plasma keine Ordnung ( $\Gamma \ll 1$ ), und es kann im Grenzfall mit den Eigenschaften eines idealen Gases beschrieben werden. Dagegen führt ein dominierender Effekt der Coulombenergie ( $\Gamma \gg 1$ ) zu einem nicht idealen Plasmazustand. In diesem Fall bilden die Teilchen z. B. kurzreichweitige Strukturen aus, wie sie auch in Flüssigkeiten entstehen.

In Abb. 1.1 sind die zuvor eingeführten Plasmaparameter  $\Gamma$  und  $\Theta$  in einer Dichte-Temperatur-Ebene dargestellt. Neben diesen sind auch Arten natürlicher und Laborplasmen eingezeichnet, etwa die Ionosphäre, das interstellare Gas und die Supernovaexplosion als Beispiele für nicht-entartete und schwach gekoppelte Systeme. Des Weiteren sind Bereiche eingezeichnet, die eine experimentelle Erzeugung der Plasmazustände zeigen. Im Rahmen hoher Temperaturen ( $T > 10^3$  eV) und geringer Dichten ist der Parameterbereich der Magnetfusion zu finden, in welchem in Reaktoren vom Typ Stellarator oder Tokamak ein vollständig ionisiertes Plasma mit magnetischem Einfluss erzeugt wird. Bei höheren Dichten lässt sich sodann die Trägheitsfusion (ICF) finden.

### 1.1.1. Theoretische Beschreibung der warmen dichten Materie

Die Behandlung der WDM stellt eine große Herausforderung für die theoretische Physik dar. Es gilt, um ein Plasma bzw. die warme dichte Materie zu beschreiben zu können, das Vielteilchenproblem zu lösen. Hinsichtlich eines idealen Plasmas lassen sich auf Grund der geringen Korrelation der Teilchen untereinander analytische Methoden wie ideale Zustandsgleichungen oder die kinetischen Gleichungen für den Transport nutzen [14; 21]. Dieser Ansatz funktioniert für die Beschreibung der WDM nicht, da die Teilchen untereinander eine starke Wechselwirkung besitzen und sich somit nicht ideal verhalten. Andererseits ist die Herangehensweise über die Theorie der kondensierten Materie auch nicht geeignet, da Temperatureffekte einen großen Einfluss haben. In der WDM lassen sich die Elektronen nicht mehr klassisch behandeln, und die Notwendigkeit einer Lösung der zeitabhängigen Vielteilchen-Schrödingergleichung zur exakten Beschreibung der Elektronen ist gegeben.

Im Bereich der niedrigen Dichten und Temperaturen lässt sich die WDM mit Methoden der Plasmaphysik behandeln [22]. Das Vielteilchenproblem wird dabei unter

anderem im Rahmen der Störungstheorie behandelt, in welchem die Beschreibung mit Hilfe von Green Funktionen möglich ist [20; 23]. Bei Wasserstoff sind die Grenzfälle für niedrige und hohe Dichten bei niedrigen Temperaturen exakt bestimmt [19], und es lassen sich Vorhersagen für das Verhalten in stark gekoppelten Bereichen treffen [24]. Im Rahmen mittlerer Dichten können die Eigenschaften näherungsweise durch Padé-Formeln wiedergegeben werden [25]. Mit der Störungstheorie ist es möglich die Grenzen der WDM zu definieren und Vorhersagen für das Verhalten der Materie zu finden [24].

Mit der Störungstheorie lassen sich jedoch nicht alle Bereiche der WDM behandeln. Bereiche, in denen starke Korrelations- und Quanteneffekte vorliegen, lassen sich nicht mehr nur unter Ausnutzung geeigneter Paarpotentiale oder entsprechender Wirkungsquerschnitte bestimmen [26]. Durch den Fortschritt, der in der Computertechnologie erreicht wurde, wird jedoch die Anwendung von *ab-initio*-Simulationen ermöglicht. Zum Beispiel werden in Quanten-Monte-Carlo-Simulationen oder FT-DFT-MD-Simulationen [26] Quanteneffekte und Korrelationen systematisch miteinbezogen. Die Abkürzung FT-DFT-MD steht dabei für die in dieser Arbeit verwendete Kombination aus einer Dichtefunktionaltheorie bei endlichen Temperaturen (FT-DFT) für die Elektronen mit einer Molekulardynamiksimulation (MD) für die Ionen. Insbesondere für die WDM hat sich die FT-DFT-MD-Simulation als ein geeignetes Werkzeug zur Beschreibung herausgestellt [27–32].

Die Dichtefunktionaltheorie geht über den Ansatz der Störungstheorie hinaus, da mit ihr die Schrödingergleichung für die wechselwirkenden Teilchen durch eine Abbildung des Problems auf ein effektives Einteilchenproblem gelöst wird. Bei dieser Beschreibung sind gute Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional erforderlich, welche vorliegen [33–35]. In Kap. 2 wird dieser Ablauf und die theoretischen Details genauer beschrieben.

### 1.1.2. Weitere Parameter zur Charakterisierung des Plasmazustandes

Neben den im vorigen Kapitel genannten Plasmaparametern gibt es weitere Größen, um ein Plasma zu charakterisieren. Ein Effekt im Plasma sind kollektive Schwingungen, die mit Hilfe von Quasiteilchen, sogenannten Plasmonen, beschrieben werden kann. Die Frequenz der Plasmonen ist durch die Plasmafrequenz,

$$\omega_{\text{pl},a}^2 = \sum_a \frac{e_a^2 n_a}{\epsilon_0 m_a}, \quad (1.4)$$

gegeben. Sie beschreibt die Frequenz, mit der die Plasmateilchen des Vielteilchensystems auf eine externe Störung bzw. Abweichung von der Neutralität kollektiv reagieren können.

Die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen kann entweder anziehend oder

abstoßend sein. Beschreiben lässt sich dies über das Coulombpotential

$$V_{ab} = \frac{e_a e_b}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.5)$$

Die Elektronen formen einen Hintergrund um die Ionen, mit denen die Ladungsneutralität des Plasmas gesichert wird [19]. Wird die Polarisierung durch die Elektronen mit einbezogen, führt die Anziehung von entgegengesetzt geladenen Teilchen zu einer Abschirmung [23], was zu einer Verringerung der Wechselwirkungsstärke entfernter Teilchen führt. Um diesen Effekt zu beschreiben wird statt des Coulombpotentials ein abgeschirmtes Potential verwendet [19],

$$V_{ab}^{\text{scr}} = \frac{e_a e_b}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\kappa_{\text{scr}} r}, \quad (1.6)$$

mit  $r$  für den Teilchenabstand und  $\kappa_{\text{scr}}$  für den inversen Abschirmradius.

Eine weitere Größe, die beachtet werden muss, ist der Ionisationsgrad des Systems. Die Plasmaerzeugung erfolgt in einem neutralen System, welches durch Ionisationsprozesse angeregt wird. Für das gesamte Plasma muss Ladungsneutralität herrschen. Zwischen den Partialdichten der Teilchen gilt dann folgende Relation

$$n_e = \sum_a Z_a n_{i,a}. \quad (1.7)$$

Dabei ist  $n_e$  die Elektronendichte,  $Z_a$  die Ladung und  $n_{i,a}$  die Ionendichten des  $a$ -ten Ions. Hiermit lässt sich für das Plasma ein mittlerer Ionisationsgrad,

$$Z_f = \frac{n_e}{n_i}, \quad (1.8)$$

festlegen, mit  $n_i$  für die Dichte der schweren Teilchen.

## 1.2. Streuexperimente als Diagnostikmethode für die WDM

Um eine theoretische Beschreibung der WDM durchführen zu können, ist die Kenntnis von einigen Parametern, wie der Elektronendichte, der Temperatur und dem Ionisationsgrad notwendig, um einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen herzustellen zu können. Die Streuung von Licht an Teilchen ist dabei eine experimentelle Methode um die Größen zu erhalten, mit ihr lassen sich die mikroskopische Struktur und der Aggregatzustand der Materie zu untersuchen.

Um in einem Streuexperiment die Eigenschaften eines Plasmas zu diagnostizieren, muss die eingestrahlte Frequenz des Lasers  $\omega_L$  einen höheren Wert als die Plasmafrequenz Gl. (1.4) besitzen. Die Elektronendichte, bei der die eingestrahlte Frequenz  $\omega_L$  den Wert der Plasmafrequenz einnimmt, wird kritische Dichte genannt und ergibt

sich aus Gl. (1.4) zu [36]:

$$n_{\text{kr}} = \frac{\epsilon_0 \omega_L^2 m_e}{e^2}. \quad (1.9)$$

Liegt eine überdichte Region  $n_0 > n_{\text{kr}}$  vor, kann diese nicht mehr über Streuung untersucht bzw. charakterisiert werden, da die eingehende Strahlung entweder absorbiert oder reflektiert wird.

### 1.2.1. Experimente zur Thomsonstreuung

Eine Methode, die WDM mittels Streuexperimenten zu charakterisieren, ist die Thomsonstreuung, siehe Kap. 3. Auf Grund des kleinen Thomsonstreuquerschnitts von  $\sigma_T = 6.64 \cdot 10^{-25} \text{cm}^2$ , siehe Gl. (3.8), konnte die Thomsonstreuung erst mit dem Aufkommen des Lasers zur Diagnose von Plasmen verwendet werden. Aus dem geringen Streuquerschnitt ergibt sich eine kleine Ausbeute an gestreuten Photonen. Daher ist es wichtig, Strahlungsquellen mit einer hohen Photonenzahl zu nutzen.

Eines der ersten Experimente, in welchem spektral aufgelöste Thomsonstreuung genutzt wurde, erfolgte von Fünfer *et al.* und Kunze *et al.* an dünnen Plasmen [37; 38]. Weitere theoretische und experimentelle Forschungen (siehe [39; 40]) erweiterten die Methode und zeigten, dass die Thomsonstreuung sich als verlässliche Diagnostikmethode für dünne Plasmen eignet.

Mit optischen Lasern lassen sich jedoch nur Plasmen mit Dichten bis zu  $n = 10^{21} \text{cm}^{-3}$  mittels der Thomsonstreuung, untersuchen [41]. Damit die WDM auch für Materialien im Bereich der Festkörperdichte  $10^{23}$  untersucht werden kann, müssen kleinere Wellenlängen bis in den Röntgenstrahlenbereich verwendet werden [40]. Heutzutage wird die Methode der Thomsonstreuung mit Röntgenstrahlen in vielen Experimenten angewandt um die warme und dichte Materie zu charakterisieren [41–57].

Wie bereits erwähnt, müssen die Strahlungsquellen eine hohe Photonendichte aufweisen. Dies lässt sich für optische Laser durch „Backlighter“ realisieren, bei denen die charakteristischen Emissionslinie von laser-induzierter Plasmen genutzt wird. Um die Röntgenstreuexperimente mit optischen Lasern durchzuführen, werden Laser mit hohen Energien benötigt. Aufgrund der langen Pulsdauer des „Backlighters“ von einigen Nanosekunden wird das erzeugte Plasma durch Transporteffekte homogenisiert. Einige dieser Einrichtungen sind z. B. die Omega Laser Facility in Rochester [58], der Titan Laser in Livermore [42], der LULI 2000 Laser in Paris [49], der Trident Laser in Los Alamos [59], die Xingguang II Laser Facility [60] und der Phelix Laser an der GSI [61]. Weitere Einrichtungen sind in [16; 24] aufgelistet.

Durch die Fortschritte im Bereich der Hochenergiedichtephysik im 21. Jahrhundert [62] entwickelte sich auch die Behandlung von Plasmen weiter. Sie können z. B. aus ionisierender Materie bestehen und stark durch quantenmechanische und relativistische Effekte beeinflusst werden. Um diese Plasmen zu erzeugen und zu

untersuchen, wurde es nötig, genauere Messmethoden zu finden, um eine größere Durchdringung der zu untersuchenden Materialien zu erhalten. Mit der Entwicklung von Strahlungsquellen im Röntgenbereich und mit hohen Photonendichten, den freien Elektronen Lasern (FEL) besteht die Möglichkeit auch diese Plasmen zu untersuchen. Mit ihren geringen Pulsauern erlauben sie die Abbildung von kurzzeitigen Prozessen, die auf ultrakurzen Zeitskalen im Bereich von einigen Femtosekunden liegen [63]. Einige dieser Laser sind die Linac Coherent Light Source (LCLS) in Stanford [64], der Free-electron-LASer Hamburg (FLASH) [65], oder der European X-ray Free-Electron-Laser (XFEL), Hamburg [66].

### 1.2.2. Thomsonstreuung: Streuleistung und Strukturfaktor

Mit der Definition des Streuvektors [21], siehe Gl. (3.1), lässt sich die gestreute Leistung  $P_S$  von  $N$  Elektronen in einem Frequenzintervall  $d\omega$  und einem Raumwinkel von  $d\Omega$  als Streuspektrum [16; 21] durch

$$\begin{aligned} \frac{d^2 P_S}{d\Omega d\omega} &= \frac{\sigma_T}{A_{\text{rad}}} \frac{k_f}{k_i} \left| \hat{k}_f \times (\hat{k}_f \times \hat{E}_{0i}) \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} G_{\Delta\omega}(\omega - \omega') \\ &\times \int d\vec{r} l(\vec{r}) n_e(\vec{r}) S_{ee}^{\text{tot}}(\vec{k}, \omega'; T(\vec{r}), n_e(\vec{r})) \end{aligned} \quad (1.10)$$

bestimmen. Die bestrahlte Fläche wird durch  $A_{\text{rad}}$  dargestellt und  $G_{\Delta\omega}$  beschreibt die Instrumentenfunktion. Des Weiteren wird die ortsabhängige Leistungsdichte durch  $l(\vec{r})$  beschrieben, und  $n_e(\vec{r})$  ist die totale Elektronendichte. Die Polarisation des eingestrahlten Lasers mit der Richtung des elektrischen Feldes  $\hat{E}_{0i}$  wird über den Ausdruck  $\left| \hat{k}_f \times (\hat{k}_f \times \hat{E}_{0i}) \right|^2$  repräsentiert, dies mit  $\hat{\phantom{x}}$  als Zeichen für die Einheitsvektoren. Die Polarisation lässt sich mittels Streu- und Azimutwinkel folgendermaßen ausdrücken [67]:

$$\left| \hat{k}_f \times (\hat{k}_f \times \hat{E}_{0i}) \right|^2 = \begin{cases} (1 - \sin^2 \theta \cos^2 \phi) & \hat{=} \text{ linear polarisiert,} \\ (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta) & \hat{=} \text{ unpolarisiert.} \end{cases} \quad (1.11)$$

Für lineare Polarisation ergibt sich die stärkste Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  bei  $\phi = 0^\circ$ .

Der zentrale Bestandteil zur Beschreibung des Streusignals ist der dynamische Strukturfaktor  $S_{ee}^{\text{tot}}(\vec{k}, \omega'; T(\vec{r}), n_e(\vec{r}))$ . Dieser beschreibt dabei Elektronendichtefluktuationen, in welchen sich das Verhalten des korrelierten Vielteilchensystems widerspiegelt [20]. Auf Grund der Verknüpfung des dynamischen Strukturfaktors mit dem Streuspektrum ist die theoretische Beschreibung des Strukturfaktors von wesentlicher Bedeutung, um die WDM zu beschreiben. Er bietet die Möglichkeit, die verschiedenen Methoden der Vielteilchentheorie zu testen [16]. Viele theoretische Modelle zur Deutung des Strukturfaktors bauen auf der Idee von Chihara auf [68; 69],



welche eine Separation der totalen Elektronendichtefluktuation in Beiträgen von gebundenen und freien Elektronen vorschlägt und die Elektronenbewegung von der Ionenbewegung trennt. Die Trennung ist eine Möglichkeit, den einzelnen Bestandteilen ein Streuprofil zuzuordnen [70].

Die drei Bestandteile des dynamischen Strukturfaktors  $S_{ee}^{\text{tot}}(k, \omega)$  sind folgende Terme:

$$S_{ee}^{\text{tot}}(k, \omega) = \underbrace{Z_f S_{ee}^0(k, \omega)}_{\text{Elektronenfeature}} + \underbrace{|f(k) + q(k)|^2 S_{ii}(k, \omega)}_{\text{Ionfeature}} + \underbrace{Z_c \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{S}_{ce}(k, \omega) S_s(k, \omega - \omega')}_{\text{bound-free Transition}}. \quad (1.12)$$

Der erste beschreibt dabei den Strukturfaktor der freien Elektronen  $S_{ee}^0(k, \omega)$ , der mit der mittleren Anzahl der freien Elektronen je freies Ion  $Z_f$ , die nicht der Ionenbewegung folgen, gewichtet wird. Dieser Term wird auch das Elektronenfeature genannt. Im zweiten wird der Beitrag der Elektronen beschrieben, welche der Ionenbewegung folgen. Dies betrifft die Kernelektronen, repräsentiert durch den Formfaktor  $f(k)$ , und die Abschirmwolke  $q(k)$  der freien Elektronen, welche das Ion im Mittel umgeben.  $S_{ii}(k, \omega)$  ist der Ion-Ion Strukturfaktor und beschreibt die Korrelation der Ionendichte. Zusammen wird es als das Ionfeature bezeichnet. Die inelastische Streuung an stark gebundenen (Kern-) Elektronen ist im dritten Term enthalten, mit  $Z_c$  für die Anzahl der gebundenen Elektronen pro schweres Teilchen. Es wird der Strukturfaktor der gebunden-freien (bound-free) und gebundenen-gebundenen (bound-bound) Elektronen  $\tilde{S}_{ce}$  mit der Eigenbewegung und Eigenstruktur des schweren Teilchens  $S_s$  gefaltet. Dieser Term erhält die Bezeichnung bound-free Transition. Die Thomsonstreuung ermöglicht es, über die direkte Verknüpfung mit dem dynamischen Strukturfaktor aus den Experimenten die Plasmamaparameter, wie die Elektronentemperatur, die freie Elektronendichte oder den Ionisationsgrad, zu erhalten. Ziel dieser Arbeit ist es, die Beiträge des dynamischen Strukturfaktors in einer konsistenten FT-DFT-MD-Simulation zu beschreiben.

### 1.3. Ziel und Gliederung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird die theoretische Beschreibung des dynamischen Strukturfaktors mittels FT-DFT-MD-Simulationen vorgestellt. Diese werden mit dem Programm VASP (*Vienna ab initio simulation package*) durchgeführt. Hierfür werden zunächst in Kap. 2 die Grundlagen der FT-DFT-MD vorgestellt und deren Umsetzung im Programm VASP erläutert. Zudem wird gezeigt, wie thermodynamische und Transportgrößen erhalten werden können. In Kap. 3 werden die theoretischen Grundlagen der Thomsonstreuung vorgestellt und die Berechnung des dynamischen und statischen Strukturfaktors mittels der FT-DFT-MD-Simulation präsentiert. Die Ergebnisse für die Zustandsgleichung, die Transportgrößen, wie die

elektrische Leitfähigkeit, den statischen sowie den dynamischen Strukturfaktor werden für Beryllium und Bor in den Kapiteln 4 und 5 dargestellt.

In dieser Arbeit wird ein Ansatz zur Berechnung des Strukturfaktors präsentiert, welcher auf dem physikalischen Bild aufbaut. Die Aufteilung des Strukturfaktors in einzelne Bestandteile, Gl. (1.12), für gebundene und freie Elektronen, ist für kalte und dünne Systeme sinnvoll, jedoch ist eine solche Trennung bei Systemen im Bereich der warmen dichten Materie nicht mehr so einfach möglich. Dies soll mit der FT-DFT-MD-Simulation angegangen werden um den Effekt der gebundenen und freien Elektronen auf die Strukturfaktor zu beobachten. Da im Bereich der warmen dichten Materie Quanten- und Korrelationseffekte auch eine große Rolle spielen, ist die Methode der FT-DFT-MD eine geeignete Wahl, um präzise Aussagen treffen zu können und somit über die Betrachtung der Störungstheorie hinauszugehen. Mit der präsentierten Methode kann der Strukturfaktor *ab-initio* berechnet werden, was zu einem besseren Verständnis der Röntgenstreuung in warmer dichter Materie führt.

Für die Anwendung und zum Testen der Methode werden Beryllium und Bor gewählt. Beide Elemente besitzen eine niedrige Kernladungszahl von vier bzw. fünf und es liegen zu beiden Elementen experimentelle Ergebnisse vor. Beryllium stellt sich als ein besonders geeigneter Testfall heraus, da sich die vier Elektronen in zwei stark gebundene Elektronen am Kern und zwei schwach gebundene Valenzelektronen aufteilen lassen. Dies ermöglicht, die eingangs erwähnte Trennung in gebundene und freie Elektronen vorzunehmen. Um die theoretisch gewonnenen Daten beurteilen zu können und die Güte der Ergebnisse einzuschätzen, werden die theoretischen Methoden mit experimentellen Ergebnissen [16; 48; 53; 71] verglichen.

Bor wiederum besitzt eine komplizierte Kristallstruktur im Festkörper, die sich zum Teil auch in der flüssigen Phase widerspiegelt. Ziel ist es zu zeigen, dass sich mit der vorgestellten Methode und der FT-DFT-MD-Simulation auch komplizierte Strukturen wiedergeben lassen. Auch hier werden die Resultate mit einem experimentellen Ergebnis verglichen [72–74]. Zusätzlich werden auch Rechnungen für eine stark erhöhte Temperatur präsentiert, in welchen sich das Element in der warmen dichten Materie befindet.

## 2. Grundlagen der DFT-MD und technische Details

### 2.1. Das Vielteilchenproblem

Ein Plasma bzw. warme dichte Materie ist ein Vielteilchensystem aus Elektronen und Ionen. Die Beschreibung von Struktur und Dynamik eines Vielteilchensystems ist dabei ein Grundproblem in der theoretischen Physik und Chemie [75]. Vielteilchensysteme aus Elektronen und Ionen lassen sich über den Hamiltonoperator bestimmen, der die Coulombwechselwirkungen enthält [76]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{I=1} \frac{\vec{p}_I^2}{2M_I} + \sum_{I,J=1; I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ & + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + \sum_{i,j=1; i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1} \sum_{i=1} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Bei dieser Darstellung werden relativistische Effekte und der Teilchenspin vernachlässigt. Die großgeschriebenen Indizes durchlaufen hierbei die Ionen und die kleingeschriebenen die Elektronen, die Ortsoperatoren der Ionen und Elektronen werden durch  $\vec{R}$  und  $\vec{r}$  repräsentiert, und  $\vec{p}$  ist der Impulsoperator. Weiterhin ist  $Z$  die Kernladungszahl der Ionen,  $M_I$  und  $m_e$  die Masse der Ionen und Elektronen und  $e$  die Elementarladung. Die Terme werden üblicherweise als

$$\hat{H} = \hat{T}_I + \hat{U}_{II} + \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{Ie} \quad (2.2)$$

abgekürzt, mit  $\hat{T}_I$  und  $\hat{T}_e$  für die kinetische Energie der Ionen und Elektronen,  $\hat{U}_{ee}$  und  $\hat{U}_{II}$  für die Coulombwechselwirkungen zwischen den Elektronen und Ionen.  $\hat{V}_{Ie}$  beschreibt die Coulombwechselwirkung zwischen den Ionen und Elektronen. Mit diesem Wissen kann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zu

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{R}, \vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.3)$$

aufgestellt werden, dabei sind  $E_n$  die Energieeigenwerte und  $\Psi_n(\vec{R}, \vec{r})$  die korrespondierenden Eigenzustände, welche antisymmetrisch in Hinsicht auf die Elektronenkoordinaten  $\vec{r}$  und symmetrisch oder antisymmetrisch in Hinsicht auf die Ionenvariable  $\vec{R}$  sind.

Die N-Teilchen-Schrödingergleichung lässt sich nur für einige spezielle Fälle, wie z. B. das einzelne Wasserstoffatom  $H$  oder  $H_2^+$ , analytisch lösen. Schon bei größeren Systemen mit Teilchenzahl von ungefähr  $> 10$  ist die allgemeine Lösung des Vielteilchenproblems praktisch unmöglich, da die Komplexität des Problems exponentiell mit der Teilchenzahl wächst [77]. Um das Vielteilchenproblem zu lösen, müssen Näherungen angewandt werden, die den Rechenaufwand verringern.

Dafür gibt es verschiedene Theorien, wie z. B. das Hartree-Fock-Modell, das Thomas-Fermi Modell oder das „average atom“ Modell. Außerdem gibt es die Betrachtung über Green Funktionen [19; 23] welche auf der Störungstheorie aufbaut, eine stochastische Lösung über die Monte-Carlo-Simulation [78] oder über die Bestimmung der Elektronendichte in der Dichtefunktionaltheorie [76].

Letztere sollen in dieser Arbeit mit Hilfe von FT-DFT-MD-Simulationen angewandt werden, welche die finite Temperatur Dichtefunktionaltheorie (FT-DFT) und die klassische Molekulardynamik (MD) zur FT-DFT-MD kombinieren. Grundlage für diese Kombination ist die Born-Oppenheimer-Näherung [79], welche im nächsten Kapitel vorgestellt wird. Sie entkoppelt die Elektronen und die Ionen und erlaubt es somit, für beide Anteile verschiedene Näherungen und Modelle zu verwenden [75; 76; 80; 81]. Die Ionen lassen sich als klassische Teilchen in einer MD behandeln, während die Elektronen in der DFT quantenmechanisch betrachtet werden.

In den folgenden Kapiteln findet zuerst eine Beschreibung der MD statt (Kap. 2.3), in denen die Ionen betrachtet werden. Anschließend erfolgt eine Beschreibung des Systems der Elektronen in einer DFT (Kap. 2.4). In Kap. 2.5 wird dann das in dieser Arbeit verwendete Simulationsprogramm VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) vorgestellt. Im abschließenden Kapitel geht es um die Gewinnung der thermodynamischen Daten aus einer FT-DFT-MD-Simulation (Kap. 2.6).

## 2.2. Born-Oppenheimer-Näherung

Ionen sind um mehrere Größenordnungen schwerer als Elektronen. Das leichteste Ion ist der Kern von Wasserstoff, bestehend aus einem Proton. Dieses Teilchen besitzt ein Massenverhältnis zum Elektron von  $M_P/m_e = 1836$ . Auf Grund dieses Massenunterschiedes reagieren die Ionen signifikant langsamer auf äußere Störungen als Elektronen. Die Dynamik der Ionen erfolgt auf einer anderen als die der Elektronen. An dieser Stelle setzt die Born-Oppenheimer-Näherung [79] an, indem sie die Dynamik der Elektronen und Ionen entkoppelt und für beide eine Behandlung in unterschiedlichen Näherungen zulässt.

Auf Grund der verschiedenen Zeitskalen werden die Ionen aus der Sicht der Elektronen an fixierten Positionen behandelt. Für jede Ionenkonfiguration befinden sich die Elektronen in einem Eigenwert von  $\hat{H}_e$ , dem Elektronenhamiltonian. Die Elektronen reagieren auf Änderungen im System instantan und werden als quasistatisch zur

Ionendynamik angenommen. Mit diesem Ansatz lässt sich Gl. (2.3) in eine andere Form schreiben:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \sum_n \Theta_n(\vec{R}, t) \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.4)$$

in der  $\Theta_n(\vec{R}, t)$  die Entwicklung der Wellenfunktion des Ionensubsystems in den Eigenfunktionen  $\Phi_n(\vec{R}, \vec{r})$  der Elektronen beschreibt. Diese erfüllen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_e \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}) = E_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.5)$$

Für den elektronischen Grundzustand ergibt sich somit

$$\hat{H}_e \Psi_n = [T_e + U_{ee} + V_{Ie}] \Psi_n = E_0^e \Psi_n. \quad (2.6)$$

Die Zeitabhängigkeit der Elektronenstruktur ist infolgedessen eine Konsequenz der Ionenbewegung.

Für die Ionen werden in der Born-Oppenheimer-Näherung auch auf Grund ihrer hohen Masse alle Quanteneffekte ignoriert. Sie werden als klassische Teilchen behandelt, und es lässt sich die klassische Bewegungsgleichung aufstellen [76]:

$$\vec{F}_I = M_I \frac{d^2 \vec{R}_I(t)}{dt^2} = -\nabla_I E_0^e - \nabla_I U_{II}. \quad (2.7)$$

Die erhaltenen Kräfte werden durch die Coulombkräfte zwischen den Ionen und dem Gradienten der Born-Oppenheimer Energiefläche  $E_0^e$  bestimmt. Diese Kräfte werden Hellmann-Feynman-Kräfte genannt [82]. Um die Ionendynamik mittels Gl. (2.7) zu beschreiben, muss zunächst die zeitunabhängige Schrödingergleichung Gl. (2.6) gelöst werden, wodurch die Energieflächen  $E_0^e$  erhalten werden.

## 2.3. Molekulardynamiksimulationen

Die Molekulardynamiksimulation ist eine Möglichkeit, die Bewegungsgleichungen und ionische Transporteigenschaften von Vielteilchensystemen numerisch zu behandeln. Es existiert umfassende Literatur, die sich mit diesem Thema befasst, siehe unter anderem [80; 81; 83].

In den meisten Fällen lässt sich die MD-Simulation klassisch behandeln, sobald aber die Translations- und Rotationsbewegung von leichten Atomen oder Molekülen (He, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>) oder Vibrationenergien mit einer Frequenz  $\hbar\nu > k_B T$  eine Rolle spielen, müssen darüber hinaus Quanteneffekte mit einbezogen werden.

Eine MD-Simulation erfolgt mit einer definierten Teilchenzahl, für die man die Bewegungsgleichungen numerisch löst. Die Kräfte auf die Teilchen ergeben sich in klassischen Simulationen durch eine gegebene Paarwechselwirkung und eventuell vorhandene äußere Kräfte. Die Kräfte werden nach jedem diskreten Zeitschritt neu berechnet und die Teilchen eine kleine Strecke bewegt. Zu jedem Zeitschritt erfolgt

anschließend eine Berechnung von wesentlichen thermodynamischen Größen, wie Druck und Energie.

Die MD-Simulationen, die in dieser Arbeit durchgeführt werden, lösen Gl. (2.7) und erfolgen in einer Simulationszelle mit dem Volumen  $V$ , in der  $N$  Ionen der Masse  $M_I$  simuliert werden. Hierüber wird die Dichte des Systems  $\rho = \frac{NM_I}{V}$  als thermodynamische Zustandsgröße festgelegt. Um ein unendlich ausgedehntes System zu beschreiben, werden periodische Randbedingungen angenommen, d. h. identische Kopien der Simulationszelle werden in jede der drei Raumrichtungen unendlich oft aneinandergereiht. Jedes Ion kann auf diese Weise mit allen in den periodischen Abbildern befindlichen Ionen wechselwirken. Verglichen mit klassischen MD-Simulationen werden nicht Paarwechselwirkungen angenommen, sondern die Kräfte auf die Ionen aus der Lösung der N-Teilchen-Schrödingergleichung für die Elektronen für eine gegebene Ionenkonfiguration berechnet. Diese Prozedur wird in jedem Zeitschritt wiederholt. Das ist für die warme dichte Materie essentiell, da starke Korrelations- und Quanteneffekte eine wichtige Rolle spielen.

Mit der hier dargestellten Betrachtungsweise wird für die MD ein mikrokanonisches System mit Teilchenzahlerhaltung, Volumenerhaltung und Energieerhaltung beschrieben, d.h. die Temperatur der Ionen wird sich innerhalb eines Simulationslaufes ändern. Damit die Ionentemperatur als unabhängiger Parameter festgelegt werden kann, wird ein Thermostat zur Einstellung der Ionentemperatur verwendet. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze und Varianten [84–86]. In dieser Arbeit wird die Methode des Nosé-Hoover-Thermostates [85; 87] verwendet, in der das physikalische System um einen weiteren Freiheitsgrad erweitert wird und ein externes Wärmebad an die Simulationsbox gekoppelt wird. Dabei wird die Bewegungsgleichung um einen Term erweitert, der dem System periodisch kinetische Energie hinzu- bzw. abgeführt wird. Auf diese Weise wird die kinetische Energie des System zeitlich um eine mittlere kinetische Energie schwanken, worüber die Ionentemperatur festgelegt ist [85; 87]. Nach hinreichend langer Simulationsdauer stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, und es können verschiedene physikalische Größen per Zeitmittelung berechnet werden.

## 2.4. Dichtefunktionaltheorie

### 2.4.1. Hohenberg-Kohn-Theoreme

Bisher wurden nur die Ionen betrachtet, weiterführend müssen auch die Wechselwirkungen der Elektronen mit einbezogen werden. Dies erfolgt durch das Lösen der Gl. (2.6). Sie beschreibt das Elektronensystem in einem durch die Ionen vorgegebenen statischen Potential und ist eine zeitunabhängige Schrödingergleichung. Zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung wird in dieser Arbeit die Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet. Diese baut auf den Theoremen von Hohenberg

und Kohn [88] auf.

Um die Schrödingergleichung (2.6) zu lösen, ist Kenntnis über die Vielteilchenwellenfunktion notwendig. Jedoch ist diese für  $N > 10$   $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  nur sehr aufwendig bestimmbar. In der DFT spielt die Elektronendichte  $n_e(\vec{r})$ , die sich als Integral über die Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi$  ergibt, die zentrale Rolle. Es wird dabei über alle bis auf eine Ortsvariable integriert,

$$n_e(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \quad (2.8)$$

Die Elektronendichte ist dabei auf die Teilchenzahl des Systems normiert:

$$N = \int n_e(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.9)$$

Es lassen sich mit dieser Kenntnis nun die Theoreme von Hohenberg und Kohn folgendermaßen definieren [88]:

**Erstes Hohenberg-Kohn-Theorem:** *Das externe Potential  $v(\vec{r})$  ist bis auf eine Konstante ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte  $n_e(\vec{r})$ .*

**Zweites Hohenberg-Kohn-Theorem:** *Das Funktional  $F[n(\vec{r})]$ , welches die Grundzustandsenergie liefert, wird über das Variationsprinzip erhalten. Die so erhaltene Dichte ist die Grundzustandsdichte  $n_0(\vec{r})$ . Dies gilt für alle externen Potentiale  $v(\vec{r})$ .*

Das erste Theorem reduziert die Dimensionen des Systems von 3 Koordinaten pro Teilchen auf 3 Koordinaten der Elektronendichte. Zudem existiert zu einer Teilchendichte  $n(\vec{r})$  nur ein Potential  $v(\vec{r})$ , wodurch auch die Wellenfunktion und die Observablen Funktionale von  $n(\vec{r})$  sind. Das zweite Theorem definiert ein Funktional, welches nur durch die korrekte Grundzustandsdichte minimiert wird. Dies zeigt, dass die minimale Energie über Variation der Dichte folgt. Zusammengefasst geben die Theoreme die Möglichkeit, die Grundzustandsenergie  $E_0$  in Abhängigkeit von der Elektronendichte zu bestimmen. Die Lösung der N-Teilchen-Schrödingergleichung wird auf die Bestimmung der Elektronendichte verschoben.

### 2.4.2. Temperaturabhängigkeit für die Theoreme von Hohenberg und Kohn

In der bisherigen Betrachtung wurden die Elektronen nur bei einer Temperatur von  $T = 0$  K betrachtet. Durch Mermin [89] erfolgte eine Erweiterung der Theoreme von Hohenberg und Kohn die für endliche Temperaturen gelten. Dabei ist statt des Energiefunktionals  $E[n_e]$  das Dichtefunktional des großkanonischen Potentials

$\Omega[n_e]$  [89] oder der freien Energie [90; 91] zu minimieren. Das Dichtefunktional der freien Energie lautet dabei:

$$F(T, V, N_e) = U_e - TS_e. \quad (2.10)$$

Hierbei werden die Entropie  $S_e$  der Elektronen, die auch die Wechselwirkungsterme enthält, und die innere Energie  $U_e$  der Elektronen verwendet, die sich aus den Mittelwert des elektronischen Anteils des Hamiltonoperators

$$U_e = \langle \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{el} \rangle \quad (2.11)$$

ergibt. Mermin konnte zeigen, dass die Theoreme von Hohenberg und Kohn auch für das Funktional der freien Energie gelten. Somit lässt sich für endliche Temperaturen das Dichtefunktional der freien Energie minimieren und die Elektronendichte des thermischen Gleichgewichts finden.

### 2.4.3. Kohn-Sham Formalismus

Nach den Theoremen von Hohenberg und Kohn ist es prinzipiell möglich, die Grundzustandsdichte und darüber die Grundzustandsobservablen zu bestimmen. Jedoch ist eine direkte Lösung hiervon nicht praktikabel, da nicht alle Beiträge für das Funktional bekannt sind. Die kinetische Energie stellt ein entscheidendes Problem dar, da die explizite funktionale Abhängigkeit von der Elektronendichte nicht bekannt ist [76]. Um dieses Problem zu lösen, wurde der Kohn-Sham-Formalismus [92] entwickelt. Grundidee ist, dass ein System aus nicht wechselwirkenden Elektronen sich durch eine antisymmetrisierte Gesamtwellenfunktion beschreiben lässt, die mit einer Slater-Determinante aus Einteilchen-Wellenfunktionen konstruiert wird [75]. Die Einteilchen-Wellenfunktionen sind die Kohn-Sham-Orbitale  $\varphi_i$ .

Die Idee ist, ein System aus nicht wechselwirkenden Teilchen, das die gleiche Elektronendichte wie das System wechselwirkender Teilchen besitzt, zu finden. Die kinetische Energie des nicht wechselwirkenden Systems kann leicht berechnet werden und als Näherung für die kinetische Energie des wechselwirkenden Systems verwendet werden. Die Differenz dieses Systems ist ein Austausch- und Korrelationsbeitrag, welcher gesondert betrachtet werden muss.

Unter der Annahme, dass ein nicht wechselwirkendes System mit der gleichen Grundzustandsdichte wie das wechselwirkende System aus  $N$  Elektronen vorliegt, lässt sich ein Referenzsystem definieren. Das Referenzsystem R wird mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H}_R = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_R(\vec{r}_i) \right] \quad (2.12)$$

beschrieben. Dabei wird das Referenzpotential  $v_R$  so gewählt, dass die Elektronendichte von  $\hat{H}_R$  gleich der Elektronendichte des wechselwirkenden Systems ist. Die



Eigenzustände von  $\hat{H}_R$  können als Slater-Determinanten der Kohn-Sham-Orbitale dargestellt werden.

Die Kohn-Sham-Orbitale lassen sich unabhängig voneinander mit dem Einteilchenoperator

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_R(\vec{r}), \quad (2.13)$$

berechnen. Dieser Operator ist der Kohn-Sham-Operator. Dies wird durch das Lösen der Kohn-Sham-Gleichung

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

erreicht. Die Elektronendichte wird über das Betragsquadrat der KS-Orbitale,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.15)$$

definiert. Dabei sind auch angeregte Zustände besetzt und die Besetzungszahl wird im thermischen Gleichgewicht durch die Fermifunktion,

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2.16)$$

bestimmt.

Die kinetische Energie des Referenzsystems lässt sich über den kinetischen Anteil aus  $\hat{H}_{KS}$  ausdrücken:

$$T_R[n_e] = -\frac{\hbar^2}{m_e} \sum_{i=1} \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.17)$$

Weitere bekannte Beiträge sind die klassische Wechselwirkungsenergie der Elektronen,

$$U_{ee}[n_e] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n_e(\vec{r})n_e(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.18)$$

und die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen,

$$V_{eI}[n_e] = \int \frac{e^2 n_e(\vec{r})}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Um ein Funktional der freien Energie aufzustellen, wird noch die Entropie des Referenzsystem benötigt:

$$S_R = -k_B \sum_i (f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)). \quad (2.20)$$

Alle nicht bekannten Terme werden in dem Austausch-Korrelations- (xc-)Funktional  $F_{xc}[n_e]$  zusammengefasst. Das Funktional der freien Energie lässt sich dann folgen-

dermaßen schreiben:

$$F[n_e] = T_R[n_e] + U_{ee}[n_e] + V_{el}[n_e] - TS_R + F_{xc}[n_e]. \quad (2.21)$$

Die unbekannte Größe ist das Austausch-Korrelations-Funktional  $F_{xc}[n_e]$ , welches durch Näherungen abgeschätzt werden kann.

Die Kohn-Sham Orbitale erfüllen die Kohn-Sham-Gleichung (2.14), jedoch ist die Bestimmung des Referenzpotentials  $v_R$  noch zu klären. Bei der Verwendung von  $v_R$  wird sichergestellt, dass die Referenzdichte dieselbe ist wie die des wechselwirkenden Systems. Das Referenzpotential lässt sich durch eine Minimierung des Kohn-Sham-Funktional, Gl. (2.21), nach Variation der Dichte bestimmen [75; 76]. Für das Referenzpotential ergibt sich nach Anwendung des Variationsprinzips

$$v_R = \sum_I \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} + \int e^2 \frac{n_e(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta F_{xc}}{\delta n_e(\vec{r})}. \quad (2.22)$$

Zusammengefasst sind die Gleichungen (2.13), (2.15) und (2.22) der Kohn-Sham-Formalismus. Sie lassen sich selbstkonsistent lösen und wandeln die Schrödingergleichung in effektive Ein-Teilchen Schrödingergleichungen um. Indem mit einer "geratenen" Dichte  $n(\vec{r})$  gestartet und das effektive Potential  $v_{\text{eff}}$  konstruiert wird, lassen sich die KS-Gleichungen iterativ lösen. Mit Gl. (2.22) wird Gl. (2.14) gelöst und daraus mittels Gl. (2.15) eine neue Dichte berechnet. Dieser Prozess wird wiederholt, bis die Eigenenergie der KS-Gleichung  $\epsilon_i$  konvergiert. In dieser Arbeit wird als Abbruchkriterium  $\frac{\Delta F}{F} < 10^{-5}$  benutzt.

#### 2.4.4. Austausch-Korrelations-Funktional

Die Wahl der Näherung für das xc-Funktional entscheidend, da hierüber die Physik der Wechselwirkungen der Elektronen bestimmt wird. Es gibt verschiedene Funktionale, die je nach betrachtetem Problem eine exakte Lösung bieten. So gibt es z. B. Funktionale, die sich eher für die Berechnung von Bindungslängen [93] oder Gitterkonstanten [94; 95] eignen, andere hingegen taugen mehr zur Berechnung von Bandlücken [95].

Perdew und Schmidt [96] haben eine Hierarchie für die verschiedenen Funktionale aufgestellt. Hier beschreibt jede Stufe in der DFT eine Verbesserung in den berechneten Ergebnissen gegenüber der vorigen Stufe. Die Verbesserung fordert aber vom Nutzer einen Preis: In diesem Fall ist es eine ansteigende Rechenzeit. Dabei ist die lokale Dichtenäherung (LDA) [92; 97; 98] auf der ersten Stufe. Sie bietet eine einfache Näherung, indem das xc-Funktional für ein homogenes Elektronengas in Abhängigkeit von  $n(\vec{r})$  bestimmt wird. Mit der LDA lassen sich Bindungslängen und damit die Struktur von Molekülen und Festkörpern gut reproduzieren. Auf der nächsten Stufe folgt die Verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA). Sie ist eine Weiterführung der LDA, indem sie neben der Elektronendichte noch den Gradienten

der Elektronendichte beinhaltet. Ein Beispiel hierfür ist das Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof, das PBE-Funktional [33]. Meta-GGAs besetzen die nächste Leiterstufe. In ihnen wird die Abhängigkeit von der kinetischen Energiedichte mitgeführt. In der vierten Stufe erfolgt die Abhängigkeit von besetzten Orbitalen, die Hybrid-Funktionale. Ein Beispiel hierfür ist das Funktional von Heyd, Scuseria und Ernzerhof, das HSE-Funktional [34], welches die Bandlücke in Halbleitern sehr genau angibt [99]. Die letzte Stufe, die genannt wird, ist die Mitführung auch von nicht besetzten Orbitalen, also eine volle nichtlokale Betrachtung. Bisher gibt es kein Funktional, welches alle Probleme zufriedenstellend lösen kann. Stattdessen bieten die Funktionale für einzelne Bereiche eine mehr oder weniger gute Näherung an. Auf Grund der Vielseitigkeit die das PBE-Funktional bietet, wird es für alle Rechnungen und Simulationen in dieser Arbeit verwendet. Ein Punkt, den man bei der Nutzung des PBE-Funktional beachten muss, ist die Unterschätzung der Bandlücke. Dies spielt eine Rolle bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit in Kap. 4.

Es gibt verschiedene *ab-initio*-Simulationsprogramme, welche für die Simulation des Vielteilchenproblems mit der DFT verwendet werden können. Unter anderen sind das FHI-aims [100], ABINIT [101], QUANTUM ESPRESSO [102], SIESTA [103] und das in dieser Arbeit verwendete VASP [87; 104; 105]. Die Funktionsweise von VASP wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

## 2.5. Anwendung in VASP

Ein allgemeines Ablaufschema, wie die FT-DFT-MD-Rechnung in VASP erfolgt, wird in Abb. 2.1 gezeigt. Dabei wird im roten Bereich mit der klassischen Molekuldynamik der Ionen gestartet. Im blauen Bereich wird der DFT-Teil der Rechnung dargestellt. Aus den Ionenpositionen der MD wird eine Elektronendichte für die DFT geraten. Bis die freie Energie minimiert ist und die KS-Grundzustandsenergie erhalten wird, ist der KS-Formalismus iterativ zu wiederholen. Mit Hilfe dieser Energie werden die Hellmann-Feynman-Kräfte Gl. (2.7) auf die Ionen berechnet und die Ionen bewegt, womit der nächste MD-Schritt beginnt. In diesem Schritt werden dann die erhaltenen Ionenpositionen, Energien und Drücke gespeichert.

### 2.5.1. Ebene Wellen

Um den KS-Formalismus in einer Simulation anzuwenden, müssen die Wellenfunktionen auf die KS-Orbitale abgebildet werden. Viele Simulationsprogramme, unter anderem das in dieser Arbeit verwendete VASP, stellen die Wellenfunktion in ebenen Wellen dar. Diese erlauben eine einfache Implementierung von periodischen Randbedingungen. Mit den ebenen Wellen lassen sich auch Fouriertransformationen leichter durchführen. Da die Simulationen auf Grund der periodischen Randbedingungen in einem gitterperiodischen Potential durchgeführt werden, lassen sich die KS-Orbitale

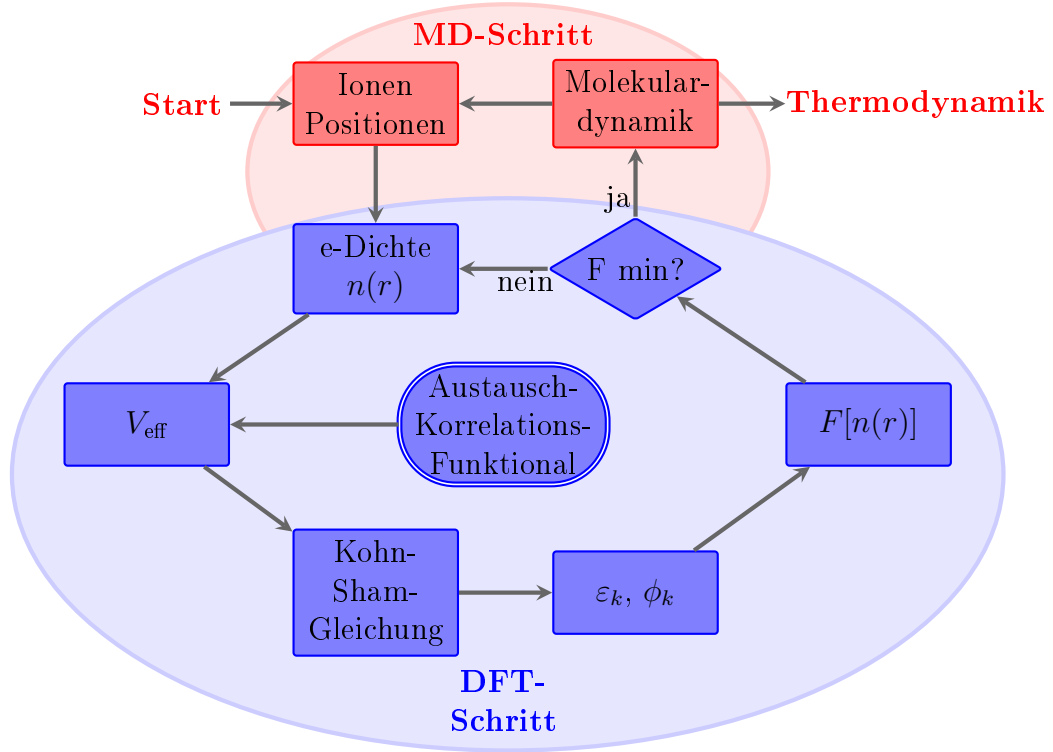


Abbildung 2.1.: Schema der FT-DFT-MD-Simulation mit VASP. Grafik nach Lorenzen [106]. Im roten Bereich ist der MD-Schritt dargestellt, von welchem mit den Ionenpositionen ausgehend die Elektronendichte bestimmt wird und iterativ die DFT-Schritte im blauen Bereich durchgeführt werden.

durch Blochfunktionen  $u_{\mu\vec{k}}(\vec{r})$  darstellen [107]. Sie erhalten dadurch einen Bandindex  $\mu$  und eine Wellenzahl  $\vec{k}$  und werden mit dem Volumen der Zelle normiert:

$$\varphi_{\mu\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\mu\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.23)$$

Die Wellenfunktionen setzen sich auf Grund der Periodizität der Zelle aus einem periodischen und einem Phasenfaktor zusammen  $u_{\mu\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\mu\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ . Die Größe  $\vec{R}$  entspricht hierbei der Boxlänge der Simulationszelle. Die Blochfunktionen lassen sich nun nach ebenen Wellen entwickeln und in einer Fourierreihe,

$$u_{\mu\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\mu\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{G}} \quad (2.24)$$

darstellen, mit  $C$  als Koeffizient der ebenen Welle und  $\vec{G}$  als Gittervektor im reziproken Raum. Aus Gl. (2.23) und (2.24) lassen sich die KS-Orbitale über eine

Fourierreihe der ebenen Wellen darstellen:

$$\varphi_{\mu\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{\mu\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{k}\vec{G}}. \quad (2.25)$$

Um nicht über unendlich viele Wellenzahlen  $\vec{G}$  summieren zu müssen, wird ein Abbruchkriterium für die Summation eingeführt. Dieses Abbruchkriterium ist der sogenannte „Cutoff“ der ebenen Wellen und wird über eine „Cutoff-Energie“ folgendermaßen definiert:

$$E_{cut} > \frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2. \quad (2.26)$$

Eine Grundvoraussetzung der Ergebnisse in der VASP-Simulation ist die Konvergenz bezüglich der „Cutoff-Energie“. Daher muss dieser Größe besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Durch die Entwicklung der KS-Orbitalen nach ebenen Wellen  $\vec{G}$  ist es möglich, die KS-Gleichung (2.14) im reziproken Raum der Brillouin-Zone zu definieren,

$$\sum_{\vec{G}} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + v_{\text{eff}}(\vec{G} - \vec{G}') \right] C_{\mu\vec{k}}(\vec{G}') = \epsilon_{\mu\vec{k}} C_{\mu\vec{k}}(\vec{G}). \quad (2.27)$$

Die Größe  $v_{\text{eff}}(\vec{G} - \vec{G}')$  stellt hier die Fouriertransformierte des Referenzpotentials aus der KS-Gl. (2.15) dar. Damit ist die Differentialgleichung 2.14 in eine algebraische Gleichung überführt worden.

Das Lösen von Gl. (2.27) erfolgt in VASP über einen diskreten  $\vec{k}$ -Punktsatz in der Brillouin-Zone. Eine effektive Methode für einen diskreten  $\vec{k}$ -Punktsatz wird nach der Methode von Monkhorst und Pack [109] erstellt. Diese Methode ist in VASP implementiert, und es reicht, dass gewünschte Gitter der  $\vec{k}$ -Punkte vorzugeben über die integriert wird. Sollte nur ein Punkt vorgegeben werden, ist dies der  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone. In Abb. 2.2 ist der Aufbau einer kubischen Brillouin-Zone gezeigt. Im Prinzip ergibt sich für einen größeren  $\vec{k}$ -Punktsatz eine bessere Konvergenz, jedoch bei gleichzeitigem Anstieg der Rechenzeit. Alternativ wird mit vielen Teilchen in der Simulationsbox gerechnet, wodurch ein kleiner  $\vec{k}$ -Punktsatz ausreicht. Es hat sich gezeigt, dass verglichen mit höheren  $\vec{k}$ -Punktsätzen mit dem Baldereschi-Mittelwert-Punkt eine sehr gute Konvergenz erreicht werden kann [108]. Die beschriebenen Punkte sind in Abb. 2.2 dargestellt.

Um die gewünschte Genauigkeit in einer Simulation zu erhalten, lassen sich verschiedene Größen variieren. Hier seien zum einen die Teilchenzahl genannt, die „Cutoff-Energie“ und der gewählte  $\vec{k}$ -Punktsatz. Dies sind drei Größen, für welche in Konvergenztests die optimalen Parameter gefunden werden müssen, so dass bei der gewünschten Genauigkeit der Rechenaufwand am geringsten wird. Neben diesen genannten Größen gibt es jedoch noch weitere, die Einfluss auf das Ergebnis

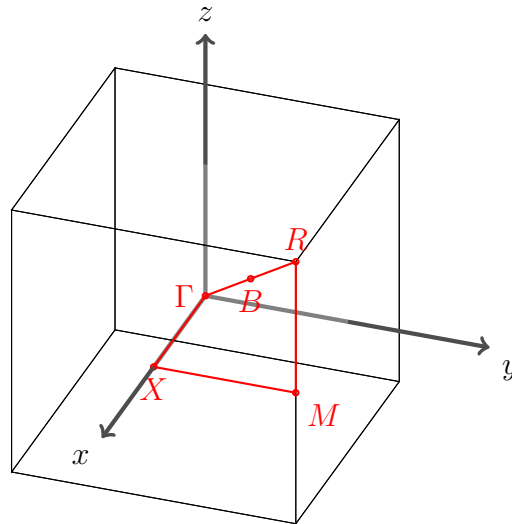


Abbildung 2.2.: Aufbau einer kubischen Brillouin-Zone. Hauptsächlich wird in dieser Arbeit am  $\Gamma$ -Punkt bei  $(0,0,0)$  und am Baldereschi-Mittelwert-Punkt B bei  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  [108] gerechnet. Die anderen Punkte (M,R,X) beschreiben einige weitere hochsymmetrische Punkte in der Brillouin-Zone.

der Simulation haben. In [106] sind verschiedene Konvergenztests und der Einfluss verschiedener Größen auf das Ergebnis der Simulation dargestellt.

### 2.5.2. Pseudopotential

Prinzipiell lässt sich die KS-Gleichung in der Basis ebener Wellen lösen. In kernnahen Bereichen ist die Darstellung der Wellenfunktion in ebenen Wellen jedoch schwierig. Der Grund hierfür ist, dass sich für ein divergentes Potential wie das Coulomb-Potential nahe des Kerns Bedingungen ergeben, die sich mit ebenen Wellen nur schwer darstellen lassen. In Kernnähe bilden sich für die Wellenfunktionen Knoten und Spitzen [76]. Um in dem Bereich eine ausreichende Genauigkeit zu erhalten, muss über eine große Anzahl ebener Wellen summiert werden, mit einer sehr groß gewählten „Cutoff-Energie“ (Gl. (2.26)) realisiert wird [76].

Um diese Problematik zu umgehen, wird versucht, die Wellenfunktion in Kernnähe zu glätten. Zum einen sind für diverse chemische und strukturelle Eigenschaften nur die Valenzelektronen bei der Betrachtung des physikalischen Problems entscheidend. Im Gegensatz zu den Valenzelektronen gibt es die Elektronen, die stark am Kern gebunden sind. Diese werden im folgenden als Kernelektronen bezeichnet. So haben z. B. die Kernelektronen kaum Einfluss bei chemischen Bindungen und strukturellen Eigenschaften. Eine Vereinfachung wird durch die „frozen-core“-Näherung erzielt, d. h. die Zustände der Elektronen in Kernnähe werden als diesem zugehörig angenommen. Somit lassen sich die tief gebundenen Elektronen mit dem Kern zu einem effektiven Potential zusammenfassen. Dies ist für Elemente mit einer hohen

Ordnungszahl eine signifikante Vereinfachung. Für die Lösung der Schrödingergleichung müssen nicht mehr so viele Elektronen einbezogen werden.

Eine Möglichkeit, die Berechnung zu beschleunigen, ist die Einführung von Pseudopotentialen. Der Grundgedanke ist, dass auch die Wellenfunktionen der Valenzelektronen im kernnahen Bereich einen geringen Einfluss auf das System haben, so dass sich die Wellenfunktionen  $\phi(r)$  am Kern über eine Näherung beschreiben lassen. Es wird eine Pseudo-Wellenfunktion  $\tilde{\phi}(r)$  definiert. Hierfür wird ein sogenannter "Cutoff-Radius"  $r_c$  definiert [110],

$$\tilde{\phi}(r) = \begin{cases} \sum_i \alpha_i \beta_i(r) & r < r_c \\ \phi(r) & r \geq r_c \end{cases}, \quad (2.28)$$

bei welchem die Pseudo-Wellenfunktion  $\tilde{\phi}(r)$  für  $r > r_c$  die gleichen Wellenfunktionen wie das Coulomb-Potential liefert. Bei einem Radius  $r < r_c$  wird das Verhalten um den Kern angenähert. Dies erfolgt durch sphärische Besselfunktionen [110] und führt zu einer Reduzierung des numerischen Aufwandes.

In dieser Arbeit wird für die Berechnung die „projected augmented-wave“ (PAW) Methode [111; 112] verwendet, welche auf einer linearen Transformation zwischen der wahren Wellenfunktion und einer Pseudo-Wellenfunktion basiert. Die PAW Methode erlaubt es den "Cutoff-Radius", siehe Gl. (2.28), so zu wählen, dass sich die benötigten ebenen Wellen und damit der Rechenaufwand reduzieren.

## 2.6. Gewinnung der physikalischen Daten aus der Simulation

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, mit welchen aus der FT-DFT-MD-Simulation die physikalischen Daten (Druck, innere Energie, Paarverteilungsfunktion oder die elektrische Leitfähigkeit) gewonnen werden. Sobald sich ein System in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, lassen sich thermodynamische Größen und Korrelation über eine zeitliche Mittelung erhalten.

### 2.6.1. Bestimmung der thermodynamischen Größen

Die thermodynamischen Größen werden über eine zeitliche Mittelwertbildung, dargestellt durch  $\langle \dots \rangle$ , ermittelt. Hierfür muss sich das System im Gleichgewicht befinden, d. h. dass der Mittelwert der betrachteten Größe bleibt über viele Zeitschritte konstant.

Der Druck lässt sich über den Virialsatz [76; 81] bestimmen. Für die Elektronen muss dieser quantenmechanisch berechnet werden, was zum Gesamtdruck des Elektronensystems führt  $p_e = p_e^{\text{id}} + p_e^{\text{int}}$ . Dabei steht  $p^{\text{id}}$  für den Idealbeitrag und  $p^{\text{int}}$  für den Wechselwirkungsbeitrag. Aus dem klassischen Virialsatz [80] ergibt sich für die

Ionen der Wechselwirkungsbeitrag  $p_i^{\text{int}}$ , zu dem der Idealbeitrag  $p_i^{\text{id}} = \frac{N_i k_B T}{V}$  addiert werden muss. Für den Gesamtdruck ergibt sich:

$$p = \frac{N_i k_B T}{V} + \langle p_e \rangle + \langle p_i^{\text{int}} \rangle. \quad (2.29)$$

Als zweite betrachtete Größe ergibt sich die innere Energie aus den Energiebeiträgen der einzelnen Bestandteile des Hamiltonoperators des Gesamtsystems, der - wie beim Druck - über die zeitliche Mittelung des Ensembles erhalten wird,

$$U = \frac{3}{2} N_i k_B T + \langle U_{\text{ii}} + F[n_e(\vec{r})] + T S_R \rangle. \quad (2.30)$$

$S_R$  ist die Entropie des Referenzsystems von Gl. (2.22).

### 2.6.2. Paarverteilungsfunktion

Die radialen Paarverteilungsfunktionen sind wichtige Größen für die strukturelle Analyse. Sie sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen A einer Teilchensorte in einem Abstand  $r$  von einem Teilchen der Sorte B vorzufinden.

Die Paarverteilungsfunktion wird in der FT-DFT-MD über die Kenntnis der Ionen- und Elektronenverteilung berechnet. Für die Paarverteilungsfunktion  $g_{AB}(r)$  zwischen Ion A und Ion B gilt [113–115]:

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{4\pi N_A(N_B - \delta_{AB})} \left\langle \sum_{a=1}^{N_A} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^{N_B} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ab}) \right\rangle. \quad (2.31)$$

Dabei beschreiben  $N_A$  und  $N_B$  die Teilchenzahl der Ionen,  $V$  das Volumen und  $R_{ab}$  den Abstand der Teilchen zueinander. Auf eine vergleichbare Weise kann die radiale Paarverteilungsfunktion der Elektronen  $g_{eA}(r)$  um die Ionen ausgerechnet werden. Da sich die Elektronen in der FT-DFT-MD-Simulation nicht einzeln betrachten lassen, sondern nur die Elektronendichte bekannt ist, wird die Elektronendichte um ein Ion der Sorte A für den vollen Raumwinkel  $\Omega$  berechnet:

$$g_{eA}(r) = \frac{V}{4\pi N_A N_e} \int_{\Omega} d\Omega' \left\langle \sum_{a=1}^{N_A} n_e(\vec{R}_a - \vec{r}) \right\rangle. \quad (2.32)$$

Im vorigen Abschnitt 2.5.2 wurde auf das in dieser Arbeit verwendete Pseudopotential hingewiesen. Für das Pseudopotential gibt es verschiedene Möglichkeiten, z. B. ein Pseudopotential in welchen die stark gebundenen Elektronen als zum Kern hinzugehörig angenommen werden, oder eines in welchen alle Elektronen als frei behandelt



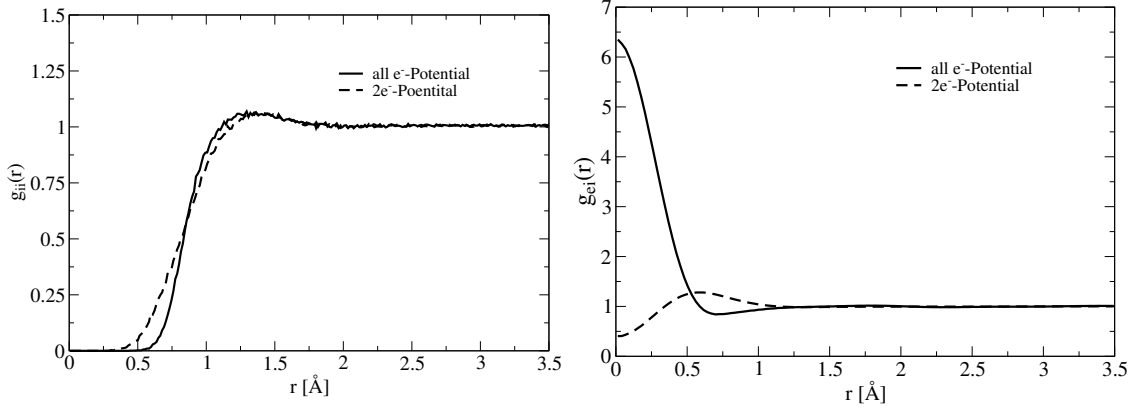


Abbildung 2.3.: Ion- und Elektron-Ion-Paarverteilungsfunktion für Beryllium bei  $T = 13$  eV und  $\rho = 5.5$  g/cm<sup>3</sup> für ein „all- $e^-$ “-Potential (durchgezogene Linie), im Vergleich zu einem  $2e^-$ -Potential (gestrichelte Linie).

werden. Der Einfluss des Pseudopotentials auf die Paarverteilungsfunktion soll hier exemplarisch für Beryllium mit einem „all-electron“- („all- $e^-$ “-)Potential und einem 2-Elektronen- ( $2e^-$ -)Potential verglichen werden. Für das „all- $e^-$ “-Potential werden alle Elektronen gleich behandelt und im  $2e^-$ -Potential werden die Kernelektronen mit dem Kern zu einem „frozen-core“ zusammengefasst und nur die äußeren Elektronen als frei betrachtet. Beryllium ist hierfür ein idealer Testfall, da sich die vier Elektronen von Beryllium in zwei stark gebundene und zwei freie Elektronen aufteilen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.3 zu sehen. Für die Ionen-Paarverteilungsfunktion beider Pseudopotentiale zeigt sich für Abstände  $r > 1.3$  Å ein gleicher Verlauf, mit einem stärkeren Abfall bei einem kleinen Radius für das „all- $e^-$ “-Potential. Bei einem  $2e^-$ -Potential ist es für die Ionen, im Vergleich zu einem „all- $e^-$ “-Potential, möglich, sich in geringerer Nähe zueinander aufzuhalten. Für die Elektron-Ion-Paarverteilungsfunktion ergibt sich ein anderes Bild, das Pseudopotential hat einen signifikanten Einfluss auf das Verhalten. Im  $2e^-$ -Potential werden nur die freien bzw. die Valenzelektronen betrachtet. Hier zeigt sich die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ein Elektron zu finden, bei  $r = 0.5$  Å, was ungefähr dem Abstand zwischen zwei Ionen entspricht. Werden alle Elektronen im System betrachtet, zeigt sich der Einfluss der stark gebundenen  $1s$ -Elektronen, und die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist am Kern zu finden.

Der Vergleich der Paarverteilungsfunktionen zeigt, dass die Wahl des Pseudopotentials einen starken Einfluss auf das Verhalten haben kann, was insbesondere für große Dichten relevant ist. Auf diesen Punkt wird in Kap. 4 bei der Berechnung des Elektron-Ion Strukturfaktors noch eingegangen werden.

### 2.6.3. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine Größe, die zur Untersuchung und Beschreibung von Materie verwendet werden kann. Sie ist eine messbare physikalische Größe, die eine Variation über mehrere Größenordnungen aufweist [116], von  $10^{-20}$  S/m für einen Isolator bis über  $10^6$  S/m für Metalle. Eine hohe Leitfähigkeit lässt dabei auf das Vorhandensein von freien Ladungsträgern schließen.

Zur Beschreibung der Leitfähigkeit von Metallen wurde durch Drude das Modell des freien Elektronengases angewandt, wodurch die hohe Leitfähigkeit erklärt werden konnte. In weiteren Arbeiten ließ sich die hohe Leitfähigkeit mit Hilfe des Bändermodells von Metallen erklären [116]. Durch die nicht vollständig besetzten Valenzbänder kommt es zur Ausbildung von nicht lokalisierten Elektronenzuständen, die die hohen Leitfähigkeiten bedingen.

Die elektrische Leitfähigkeit von verschiedenen Materialien kann sich in Abhängigkeit von ihrem thermodynamischen Zuständen und der Struktur ändern. Zum Beispiel ist Kohlenstoff als Graphit ein Leiter, aber als Diamant ein Isolator. Unter den in dieser Arbeit betrachteten Bedingungen ist Beryllium ein Metall, siehe Abb. 4.1, und Bor ist ein Metalloid, da es nicht den idealen Verlauf eines Metalles in der Leitfähigkeit zeigt, vgl. Abb. 6.1.

Aus einer DFT-Simulation lassen sich mit Hilfe der Eigenwerte und Eigenfunktionen die Transporteigenschaften des Systems ermitteln, wie die elektrische und die thermische Leitfähigkeit, die Thermokraft oder die Lorenzzahl. Aus den Matrixelementen  $\langle \phi_{\vec{k}\mu} | \hat{p} | \phi_{\vec{k}\nu} \rangle$  und den Energieeigenwerten, die aus den VASP-Simulationen gewonnen werden, können die genannten Größen berechnet werden [28; 117; 118]. Eine ausführliche Herleitung der elektrischen Leitfähigkeit wurde von Martin French in [113] durchgeführt. Eine Erweiterung auf weitere Transporteigenschaften lässt sich in [114] finden.

Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich dann aus der Kubo-Greenwood Formel [119; 120] zu

$$\sigma_e(\omega) = \frac{2\pi}{3m_e V \omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{\nu} \sum_{\mu}^{N_b} (f_{\vec{k}\nu} - f_{\vec{k}\mu}) \langle \phi_{\vec{k}\nu} | \hat{p} | \phi_{\vec{k}\mu} \rangle \langle \phi_{\vec{k}\mu} | \hat{p} | \phi_{\vec{k}\nu} \rangle \delta(E_{\vec{k}\mu} - E_{\vec{k}\nu} - \hbar\omega) . \quad (2.33)$$

berechnen. Die Summation über  $\nu$  und  $\mu$  laufen über die Matrixelemente der KS-Orbitale mit  $\phi_{\vec{k}\mu}$  für die Wellenfunktion und  $\hat{p}$  als Impulsoperator, gewichtet mit der Fermi-Besetzungszahl  $f_{\vec{k}\mu}$  über alle  $N_b$  Bänder.

In der Anwendung ergibt sich ein Problem, da die Kubo-Greenwood Formel nur die Auswertung von diskreten Energie-Eigenwerten  $\delta(E_{\vec{k}\mu} - E_{\vec{k}\nu} - \hbar\omega)$  durchführt. Es ergibt sich nur ein Wert für die Leitfähigkeit, falls die Frequenz  $\omega$  genau die Energiedifferenz zwischen zwei Bändern darstellt. Für eine finite Simulationsbox ergeben

sich nur diskrete Energien. Dieses Problem wird dadurch angegangen, dass die  $\delta$ -Funktion durch eine Gauß-Funktion [28] ersetzt wird. Die Breite der Gauß-Funktion bestimmt die Glättung der Leitfähigkeit. Als Richtlinie für die Breite der Gauß-Funktion lässt sich der kleinste Energiesprung beieinander liegender Eigenwerte, gewichtet mit der korrespondierenden Fermifunktion, wählen. Für eine Energie  $\hbar\omega$ , die kleiner ist als der mittlere Bandabstand, ergibt sich in der Leitfähigkeit ein starker Abfall. Aus diesem Grund darf die Gauß-Funktion nicht zu klein gewählt werden, da ansonsten die Bandabstände nicht mehr wiedergegeben werden können. Bei einem zu großen Wert wird die Leitfähigkeit wiederum zu stark geglättet, und der Verlauf stimmt nicht mit der eigentlichen Leitfähigkeit überein. Die so gewonnene Leitfähigkeit spiegelt jedoch nur das Resultat für eine Ionenverteilung wieder. Um eine verlässliche Aussage über die Leitfähigkeit einer Simulation zu erhalten, muss über ein Ensemble von verschiedenen Ionenverteilungen im thermodynamischen Gleichgewicht gemittelt werden, die über den konvergierten Simulationslauf verteilt sein müssen. In dieser Arbeit wird, wenn nicht anders angegeben, die Leitfähigkeit über 20 verschiedene Ionenverteilungen gemittelt.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit ist es auch möglich die Ionenleitfähigkeit zu berechnen. Dies erfolgt aber nicht über die Kubo-Greenwood Formel, sondern über die Diffusion der Ionen [113; 118; 121].

Die elektrische Leitfähigkeit, die aus der Kubo-Greenwood-Formel Gl. (2.33) gewonnen wird, beschreibt nur den Realteil. Um die verschiedenen optischen Eigenschaften, wie z. B. das Reflexionsvermögen oder den komplexen Brechungsindex und die dielektrische Funktion, zu beschreiben, ist der Imaginärteil vonnöten. Dieser ist durch die Kramers-Kronig-Relation [122] über ein Hauptwertintegral mit dem Realteil verknüpft:

$$\text{Im } \sigma_e(\omega) = \frac{2}{\pi} \int \frac{\text{Re } \sigma_e(\omega') \omega}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'. \quad (2.34)$$

Zwischen der dynamischen komplexen elektrischen Leitfähigkeit und der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  gilt allgemein folgende Relation [19]:

$$\epsilon(\vec{k}, \omega) = 1 + \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \sigma_e(\vec{k}, \omega). \quad (2.35)$$

Der Zusammenhang zwischen der dielektrischen Funktion und der elektrischen Leitfähigkeit erlaubt es den Real- und Imaginärteil zu berechnen:

$$\begin{aligned} \text{Re } \epsilon(\vec{k}, \omega) &= 1 - \frac{4\pi}{\omega} \text{Im } \sigma(\vec{k}, \omega), \\ \text{Im } \epsilon(\vec{k}, \omega) &= \frac{4\pi}{\omega} \text{Re } \sigma(\vec{k}, \omega). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Für die dielektrische Funktion lässt sich der Realteil mit dem Imaginärteil auch durch die Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpfen:

$$\begin{aligned}\operatorname{Re} \epsilon(\vec{k}, \omega) &= 1 + \int \frac{\operatorname{Im} \epsilon(\vec{k}, \omega')}{\pi(\omega' - \omega)} d\omega', \\ \operatorname{Im} \epsilon(\vec{k}, \omega) &= - \int \frac{\operatorname{Re} \epsilon(\vec{k}, \omega') - 1}{\pi(\omega' - \omega)} d\omega',\end{aligned}\tag{2.37}$$

Mit Kenntnis der komplexen dielektrischen Funktion lassen sich nun Größen wie der komplexe Brechungsindex  $n(\vec{k}, \omega)$  und der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\vec{k}, \omega)$  bestimmen. Zur Vereinfachung wird im Folgenden der langwellige Fall betrachtet ( $k \rightarrow 0$ ). Somit ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{\operatorname{Im} \epsilon(\omega)}{n(\omega)},\tag{2.38}$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} (\operatorname{Re} \epsilon(\omega) + |\epsilon(\omega)|)}.\tag{2.39}$$

Anstelle des Absorptionskoeffizienten lässt sich auch die emittierte Strahlung untersuchen, die durch den Emissionskoeffizient

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{8\pi^3 c^2} \left( e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \alpha(\omega)\tag{2.40}$$

ausgedrückt wird. Hier beschreibt  $c$  wie beim Absorptionskoeffizient (2.38) die Lichtgeschwindigkeit.

Im Bereich der metallischen Leitfähigkeit von über  $10^5$  S/m lässt sich ihr Verhalten mit dem Drude-Modell reproduzieren. Die Drude-Formel für die komplexe dynamische Leitfähigkeit lautet:

$$\sigma_e^D(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau(\omega)}.\tag{2.41}$$

Hier beschreibt  $\sigma_0 = \sigma_e(0) = \epsilon_0 \omega_p^2 \tau(0)$  die statische Leitfähigkeit und  $\tau$  die Stoßzeit. Statt der Stoßzeit wird die Stoßfrequenz  $\nu(\omega) = \frac{1}{\tau(\omega)}$  als bestimmende Größe verwendet [123; 124]. Die komplexe Leitfähigkeit [122] lässt sich zu

$$\begin{aligned}&= \operatorname{Re} \sigma_e^D(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ &= \operatorname{Im} \sigma_e^D(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau = \operatorname{Re}[\sigma_e^D(\omega)] \omega \tau.\end{aligned}\tag{2.42}$$

bestimmen. Eine weitere Größe, die hier Beachtung findet, ist die dynamische Stoßfrequenz, welche in die Drude-Formel eingeht. Die Herleitung der Stoßfrequenz wird

im Anhang in Kap. A.1 gezeigt. Die dynamische Stoßfrequenz ergibt sich dann zu:

$$\begin{aligned}\operatorname{Re} \nu(\omega) &= \frac{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \sigma_1(\omega)}{\sigma_1^2(\omega) + \sigma_2^2(\omega)} \cdot \\ \operatorname{Im} \nu(\omega) &= -\frac{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \sigma_2(\omega)}{\sigma_1^2(\omega) + \sigma_2^2(\omega)} + \omega,\end{aligned}\tag{2.43}$$

Die so gewonnene elektrische Leitfähigkeit, bzw. die aus der Leitfähigkeit erhaltenen Größen, dielektrische Funktion und Stoßfrequenz, wird im Folgenden zur Berechnung des dynamischen Strukturfaktors Kap. 3.3 angewendet. Die Ergebnisse dieser Betrachtung sind in Kap. 4.1 dargestellt.



# 3. Röntgen-Thomsonstreuung als Diagnostikmethode für warme dichte Materie

## 3.1. Einführung in die Streugeometrie und Laser-Plasma Wechselwirkung

Die Röntgen-Thomsonstreuung beschreibt die Streuung von Licht an Elektronen und ermöglicht es, die Eigenschaften eines Plasmas zu untersuchen. Wenn elektromagnetische Strahlung auf ein geladenes Teilchen im Plasma trifft, werden freie Elektronen im Feld zum Oszillieren angeregt. Die durch die Oszillation entstandene Strahlung wird als Thomsonstreuung bezeichnet. Aus dem Thomsonstreupektrum lassen sich dann die Elektronendichte  $n_e$  und -temperatur  $T_e$  gewinnen [125].

Wenn die elektromagnetische Strahlung eines Laser mit geladenen Teilchen in einem Plasma wechselwirkt, erzeugt das oszillierende Feld der Strahlungsquelle eine Oszillation der Teilchen in Resonanz mit dem Feld. Der resultierende Streuvektor des Streusignals  $\vec{k}$  lässt sich über die Differenz des Wellenvektors der gestreuten Strahlung  $\vec{k}_S$  und dem Wellenvektor des einkommenden Lasers  $\vec{k}_0$  beschreiben,

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_0 - \hbar\vec{k}_S, \quad (3.1)$$

wie in Abb. 3.1 zu sehen ist. Der Streuvektor  $\vec{k}$  gibt den Kehrwert der Distanz an, über welche die Streuung auftritt, und lässt sich somit als eine Funktion der Laserwellenlänge  $\lambda_0$  und des Streuwinkels  $\theta_S$  beschreiben.

Für den nicht-relativistischen Fall, bei dem die Geschwindigkeit des gestreuten Teilchens klein ist gegenüber der Lichtgeschwindigkeit, besitzt die gestreute Wellenlänge ungefähr den gleichen Wert wie die Laserwellenlänge, also  $\lambda_S \approx \lambda_0$ . Damit gilt für den Betrag des Wellenvektors im nicht-relativistischen Fall:

$$k = |\vec{k}| \approx 2|\vec{k}_0| \sin\left(\frac{\theta_S}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta_S}{2}\right). \quad (3.2)$$

Die allgemeingültige Formel für den Wirkungsquerschnitt ist die Klein-Nishina-Formel [21; 67; 126], In ihr werden zusätzlich die Stoßfrequenzen des Systems mit betrachtet. Die Wellenlängenverschiebung lässt sich als

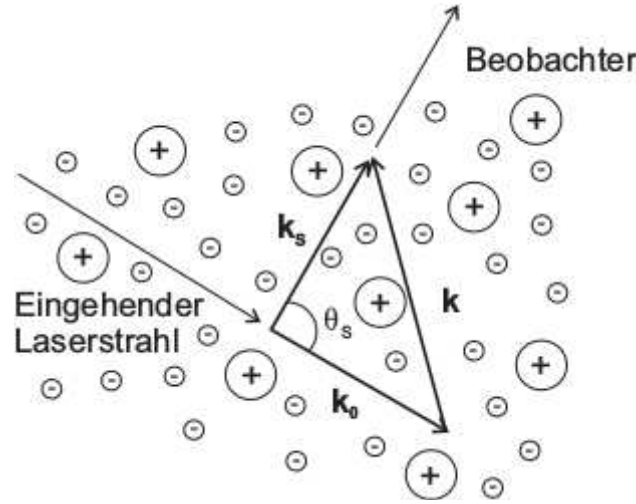


Abbildung 3.1.: Schematisches Bild für die Streugeometrie, in welchem der Zusammenhang des Laservektors  $\mathbf{k}_0$  mit dem Streuvektor  $\mathbf{k}_s$  über den Streuwinkel  $\theta_s$  zu sehen ist.

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta_s) \quad (3.3)$$

schreiben und wird auch als Comptonshift bezeichnet. Für Streuung bei  $\theta_s = 180^\circ$  ergibt sich Rückstreuung und somit der maximale Comptonshift.

Wenn ein Laserstrahl der Leistung  $P_0$  über die Wechselwirkungsfläche  $A$  mit einem Plasma über die Länge  $L$  wechselwirkt und die Dichte der Teilchen  $n$  ist, lassen sich die wechselwirkenden Teilchen im Volumen zu

$$N = nV = nAL \quad (3.4)$$

definieren. Der Wirkungsquerschnitt der einzelnen Teilchen wird als  $\sigma$  festgelegt. Für alle  $N$  Teilchen gilt der totale Streuquerschnitt  $\Sigma = nAL\sigma$ . Der Anteil der gestreuten Photonen lässt sich aus dem Verhältnis des totalen Streuquerschnittes  $\Sigma$  zur Fläche  $A$  zu

$$f = \frac{nAL\sigma}{A} = nL\sigma \quad (3.5)$$

erhalten. Hieraus ergibt sich die gestreute Leistung zu

$$P_s = P_0 nL\sigma. \quad (3.6)$$



Da die eingestrahlte elektromagnetische Welle das Elektron wie einen Dipol zum Oszillieren anregt, ist der Thomsonstreuquerschnitt nicht isotrop und lässt sich als

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega} = \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \sin^2(\phi) \quad (3.7)$$

ausdrücken [125], mit  $\phi$  für den Azimuthwinkel zwischen dem Laserstrahl und der Detektorposition und  $d\Omega$  für ein Raumwinkelement. Mit einer Integration über den gesamten Raumwinkel ergibt sich der Thomsonstreuquerschnitt zu

$$\begin{aligned} \int \frac{d\sigma_T}{d\Omega} d\Omega &= \sigma_T = \frac{8\pi e^4}{3m_e^2 c^4} = \frac{8}{3} \pi r_e^2 \\ &= 6.64 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Größe  $r_e = 2.82 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$  ist der klassische Elektronenradius, der besagt, dass eine Ladung von der Größe der Elementarladung diesen Radius besitzen muss, damit die Selbstenergie gleich der Ruheenergie des Elektrons wird. Der Streuquerschnitt macht ersichtlich, dass die Ausbeute an gestreuten Photonen sehr gering ist, daher ist es wichtig, Strahlungsquellen mit hohen Photonendichten zu nutzen, wie sie FELs bieten.

## 3.2. Kollektive und nicht-kollektive Streuung

Die Analyse von Streuspektren ermöglicht Einblicke in den Streuprozess. Bei der Betrachtung von Streuung an freien Elektronen wird ein weiterer Streuprozess beobachtet. Durch äußere elektromagnetische, innere induzierte oder Mikrofelder verursachte Elektronendichtefluktuationen können freie Elektronen eine Oszillation um die Ionen ausführen. Diese Oszillationen werden Plasmonen genannt und können als Quasiteilchen aus dem Elektronenverband vor dem Hintergrund der Ionen aufgefasst werden. An den Plasmonen kann gestreut werden, wenn sich innerhalb der Wellenlänge der eingehenden elektromagnetischen Welle ein Elektronenverband befindet. Die Streuwellenlänge aus Gl. (3.2) und die Abschirmlänge Gl. (1.6) sind zwei entscheidende Parameter, um das Thomsonstreupektrum zu beschreiben. Beide Größen wurden von Salpeter [39] zum Streuparameter

$$\alpha = \frac{1}{k\lambda_D} = \frac{\lambda_0}{\sin\left(\frac{\theta_S}{2}\right)} \left( \frac{n_e e^2}{4\pi k_B T_e} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

zusammengefasst. Durch den Streuparameter kann zwischen nicht-kollektiver Streuung  $\alpha < 1$ , der inelastischen Streuung an einzelnen Elektronen, und kollektiver Streuung  $\alpha > 1$ , z. B. der Streuung an Plasmonen, unterschieden werden.

Für  $\alpha < 1$  ergibt sich ein nicht-kollektives Streusignal, und es lassen sich kurzreichweitige Korrelationen innerhalb der Abschirmsphäre untersuchen. Es liegt Teilchen-

streuung vor. So wurde beispielsweise für Beryllium ein Experiment zur spektral aufgelösten nicht-kollektiven Thomsonstreuung durchgeführt [41; 45]. Die auftretende nicht-kollektive Thomsonstreuung erlaubt es, Informationen über die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der Elektronen zu erhalten und auf die Geschwindigkeit der freien Elektronen zu schließen [43].

Im kollektiven Bereich  $\alpha > 1$  werden wiederum die langreichweitigen Korrelationen interessant. Im Gegensatz zur Streuung an einzelnen Elektronen wird hier an den Plasmonen gestreut. An dichten und kalten Plasmen ist die Streuung im Allgemeinen von kollektiven Charakter, vgl. Gl. (3.9), durch die umgekehrte Proportionalität des Streuparameters zur Abschirmung. Bei der Streuung an den Plasmonen lässt sich im Gegensatz zur Streuung an einem Elektron eine Dispersion zu größeren Wellenlängen beobachten [127]. Hier hat die Plasmafrequenz des Elektronensystems  $\omega_{\text{pl}}$  und die thermische Energie Einfluss. Die kollektive Streuung kann auch als Rayleigh-Streuung beobachtet werden, dies ist die Streuung an ionenakustischen Wellen [128].

### 3.3. Der dynamische Strukturfaktor der freien Elektronen

In den Folgenden Abschnitten wird auf die Bestandteile des Strukturfaktors Gl. (1.12) eingegangen und es sollen grundlegende Eigenschaften vorgestellt werden, wie sich diese mittels einer FT-DFT-MD-Simulation berechnen lassen.

Der dynamische Strukturfaktor der freien Elektronen  $S_{\text{ee}}^0(k, \omega)$  ist eine entscheidende Größe in Thomsonstreuexperimenten. Über ihn lassen sich die Plasmamparameter, wie die Elektronendichte  $n_e$ , die Elektronentemperatur  $T_e$  und daraus die Plasmafrequenz  $\omega_{\text{pl}}$  und der Ionisationsgrad, bestimmen. Der Strukturfaktor der freien Elektronen ist mit der longitudinalen dielektrischen Funktion  $\epsilon(k, \omega)$  über das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) im thermischen Gleichgewicht verknüpft [122]:

$$S_{\text{ee}}^0(k, \omega) = -\frac{\epsilon_0 \hbar k^2}{\pi e^2 n_e} \frac{\text{Im } \epsilon^{-1}(k, \omega)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T_e}\right)}. \quad (3.10)$$

Zur Beschreibung des FDT wird die inverse longitudinale dielektrische Funktion  $\text{Im } \epsilon^{-1}(k, \omega)$  benötigt. Diese Größe setzt sich aus dem Real- und Imaginärteil folgendermaßen zusammen:

$$\text{Im } \epsilon^{-1}(k, \omega) = -\frac{\text{Im } \epsilon(k, \omega)}{|\text{Im } \epsilon(k, \omega)|^2 + |\text{Re } \epsilon(k, \omega)|^2}. \quad (3.11)$$

Im folgenden Abschnitt wird zuerst auf die dielektrische Funktion eingegangen. Ein kurzer Überblick über die Eigenschaften und Bestimmungsmethoden werden aufgezeigt und die in dieser Arbeit verwendete Methode erwähnt (Kap. 3.3.1). Abschließend wird gezeigt, wie sich der Strukturfaktor der freien Elektronen aus der

FT-DFT-MD bestimmen lässt und inwiefern dazu die verschiedenen Methoden verknüpft werden müssen (Kap. 3.3.3).

### 3.3.1. Die dielektrische Funktion

Bevor auf einige Möglichkeiten zur Berechnung der dielektrischen Funktion eingegangen wird, sollen grundlegende Eigenschaften vorgestellt werden. Die dielektrische Funktion besitzt einen longitudinalen und einen transversalen Anteil. Der transversale Anteil [129; 130] beschreibt optische Eigenschaften des Mediums, mit denen die einfache Dispersion für transversale Wellen berechnet werden können,  $\omega/|\vec{k}| = c/\sqrt{\epsilon_{\text{tr}}}$ . Der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\vec{k}, \omega)$  wird über den Imaginärteil der transversalen dielektrischen Funktion erhalten,

$$\alpha(\vec{k}, \omega) = \frac{\omega}{c} \frac{\text{Im } \epsilon_{\text{tr}}(\vec{k}, \omega)}{n(\vec{k}, \omega)}. \quad (3.12)$$

Zudem ist der Brechungsindex  $n(\vec{k}, \omega)$  mit der transversalen dielektrischen Funktion über

$$n(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \text{Re } \epsilon_{\text{tr}}(\vec{k}, \omega) + |\epsilon_{\text{tr}}(\vec{k}, \omega)| \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

verknüpft.

Der longitudinale Anteil spielt eine wichtige Rolle bei der Diagnostik von Materialien, da er mit der Struktur der Elektronen und Ionen verknüpft ist und somit die Informationen über das Plasmasystem enthält. Mit der longitudinalen dielektrischen Funktion lässt sich die Wechselwirkung der Teilchen untereinander untersuchen. Eine ausführliche Herleitung und Beschreibung transversaler und longitudinaler dielektrischen Funktion ist in der Dissertation von Philipp Sperling zu finden [131].

Ein Ansatz zur Bestimmung der dielektrischen Funktion ist die lineare Response Theorie. Diese beschreibt die lineare Reaktion (Response) eines Plasmas auf eine äußere Störung. Die Änderungen der Korrelationen im Plasma erfolgen proportional zur Kraft. Für ein homogenes und isotropes System lässt sich solch eine lineare Response definieren [119; 132], welche die dynamische Reaktion des Feldes auf die Störung beschreibt. Eine dieser Response-Funktion ist die Polarisationsfunktion  $\Pi(k, \omega)$ , die folgendermaßen mit der dielektrischen Funktion verknüpft ist:

$$\epsilon(k, \omega) = 1 - \frac{1}{\epsilon_0 k^2} \Pi(k, \omega). \quad (3.14)$$

Die Polarisationsfunktion  $\Pi(k, \omega)$  wird als Selbstwirkungsenergie beschrieben und lässt sich über nicht weiter reduzierbare Feynman-Diagramme beschreiben [23].

Um die longitudinale dielektrische Funktion zu bestimmen, gibt es verschiedene Ansätze [122], z. B. das Thomas-Fermi Modell (1928), welches eine lineare statische dielektrische Funktion erzeugt. Weitergehend gibt es die Linhard dielektrische

Funktion (1954), bekannter unter den Namen der RPA (Random Phase Approximation). In der einfachsten Näherung, wird die Polarisationsfunktion zur RPA der dielektrischen Funktion [23]:

$$\Pi^{(0)}(k, \omega) = \frac{e^2}{4\pi^3} \int d\vec{p} \frac{f_{\vec{p}+\vec{k}/2} - f_{\vec{p}-\vec{k}/2}}{E_{\vec{p}+\vec{k}/2} - E_{\vec{p}-\vec{k}/2} - \hbar\omega - i\eta}. \quad (3.15)$$

Hierbei beschreibt  $f_{\vec{p}} = [\exp(\beta E_{\vec{p}} - \beta\mu) + 1]^{-1}$  die Fermifunktion,  $\mu$  das chemische Potential und  $E_{\vec{p}\pm\vec{k}/2}$  die kinetische Energie vor und nach dem Streuprozess mit einem Photon. Der Grenzwert  $\eta \rightarrow 0$  wird nach dem thermodynamischen Limes ausgeführt. Mit der RPA  $\epsilon^{\text{RPA}}(k, \omega) = 1 - \frac{1}{\epsilon_0 k^2} \Pi^{(0)}(k, \omega)$  beschreibt man stoßfreie, ideale Systeme [129]. Im Folgenden lassen sich zwei Grenzfälle betrachten. Der erste ist der statische klassische Fall,  $\omega \rightarrow 0$ , der für kleine Wellenvektoren  $k$  zu folgendem Ergebnis führt:

$$\epsilon^{\text{RPA}}(k, 0) = 1 + \frac{\kappa_{\text{D}}^2}{k^2}. \quad (3.16)$$

Im statischen Grenzfall der RPA ergibt sich die Debye-Abschirmung  $\kappa_{\text{D}} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 k_{\text{B}} T}}$ . Im zweiten Grenzfall,  $k \rightarrow 0$ , wiederum ergibt sich

$$\epsilon^{\text{RPA}}(0, \omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2}, \quad (3.17)$$

wobei  $\omega_{\text{pl}}$  die Plasmafrequenz ist. Ein Problem der RPA ist jedoch, dass sie zwar für langreichweitige Coulombwechselwirkung genaue Ergebnisse liefert, aber kurzreichweitige Austausch- und Korrelationseffekte ignoriert werden. Um diese kurzreichweitigen Effekte beschreiben zu können, ist die Einführung von Lokalfeldkorrekturen (LFC) notwendig. Diese werden in die dielektrische Funktion über einen Lokalfeldkorrektor  $G(k, \omega)$  einbezogen. Sie lassen sich über

$$\epsilon_{\text{LFC}}^{\text{RPA}}(k, \omega) = 1 - \frac{1 - \epsilon^{\text{RPA}}(k, \omega)}{1 + G(k, \omega) [1 - \epsilon^{\text{RPA}}(k, \omega)]} \quad (3.18)$$

mit der dielektrischen Funktion verknüpfen. Für den Fall, dass keine Austausch- und Korrelationseffekte auftreten, wird der Lokalfeldkorrektor  $G(k, \omega) = 0$  gesetzt und es ergibt sich die normale dielektrische Funktion:

$$\lim_{G \rightarrow 0} \epsilon(k, \omega)_{\text{LFC}}^{\text{RPA}} = \epsilon^{\text{RPA}}(k, \omega). \quad (3.19)$$

Die erste einfache empirische Variante für die LFC wurde 1957 von Hubbard [133] als

$$G(k) = \frac{1}{2} \frac{k^2}{k^2 + k_F^2} \quad (3.20)$$

eingeführt. Aufbauend auf dem Vorschlag Hubbards gibt es verschiedene Verbesserungen für die statische Näherung [134–136]. Weiterführend ist die Bestimmung des dynamischen Lokalfeldkorrektors  $G(k, \omega)$  in [137–140] gegeben.

Eine andere Herangehensweise wählte Mermin [89], indem die Wechselwirkungen von Teilchen in der dielektrischen Funktion berücksichtigt werden. Dazu führte er die Stoßzeit  $\tau$  in die Beschreibung der dielektrischen Funktion ein. Dies lässt sich erweitern, indem statt der statischen Stoßzeit die Wechselwirkungen der Teilchen über die dynamische Elektron-Ion-Stoßfrequenz  $\nu(k, \omega)$  [141] einbezogen werden. Das Ergebnis ist dann die Mermin-Formel, welche über eine Erweiterung der RPA mit der dynamischen Stoßfrequenz [141] erreicht wird,

$$\epsilon^M(k, \omega) = 1 + \frac{\left(1 + i\frac{\nu(\omega)}{\omega}\right) [\epsilon^{\text{RPA}}(k, \omega + i\nu(\omega)) - 1]}{1 + i\frac{\nu(\omega)}{\omega} \frac{\epsilon^{\text{RPA}}(k, \omega + i\nu(\omega)) - 1}{\epsilon^{\text{RPA}}(k, 0) - 1}}. \quad (3.21)$$

Die Mermin-Formel besitzt dabei eine Struktur, in der sich für den Grenzwert  $\nu \rightarrow 0$  die stoßfreie RPA ergibt:

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \epsilon^M(k, \omega) = \epsilon^{\text{RPA}}(k, \omega). \quad (3.22)$$

Für den langwelligen Limes  $k \rightarrow 0$  kann der statische Grenzfall der RPA reproduziert werden,

$$\lim_{k \rightarrow 0} \epsilon^M(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega(\omega + i\nu(\omega))}. \quad (3.23)$$

Als nächstes wird die Stoßfrequenz  $\nu(\omega)$  und die Mermin-Formel Gl. (3.21) genauer betrachtet. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der dynamischen Stoßfrequenz liegt in der Störungstheorie von Born. Die aus dieser Theorie erhaltene Stoßfrequenz wird in der Mermin-Formel [124; 142; 143] angewandt. In dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz vorgestellt, indem die dielektrische Funktion und die Stoßfrequenz aus einer FT-DFT-MD-Simulation über die Bestimmung der Leitfähigkeit gewonnen werden.

Im Folgenden wird die Stoßfrequenz in Bornscher Näherung für den Fall eines isotropen Mediums dargestellt. Für weitergehende Näherungen sei auf [124; 126; 129] verwiesen. In der Bornschen Näherung werden nur Wechselwirkungen der ersten Ordnung berücksichtigt, d. h. es werden nur die Wechselwirkungen zwischen Anfangs- und Endzuständen betrachtet. Die Bornsche Näherung lässt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$\nu^{\text{Born}}(\omega) = -i \frac{\epsilon_0 n_i \Omega_0^2}{6\pi^2 e^2 n_e m_e} \int_0^\infty dk k^6 V_{\text{ei}}^2(k) S_{\text{ii}}(k) \frac{1}{\omega} [\epsilon^{\text{RPA}}(k, \omega) - \epsilon^{\text{RPA}}(k, 0)]. \quad (3.24)$$

In diesem Zusammenhang beschreibt  $\Omega_0$  das Volumen,  $V_{\text{ei}}(k)$  das Wechselwirkungspotential der Elektronen mit den Ionen und  $S_{\text{ii}}(k)$  den statischen Ion-Ion Struktur-

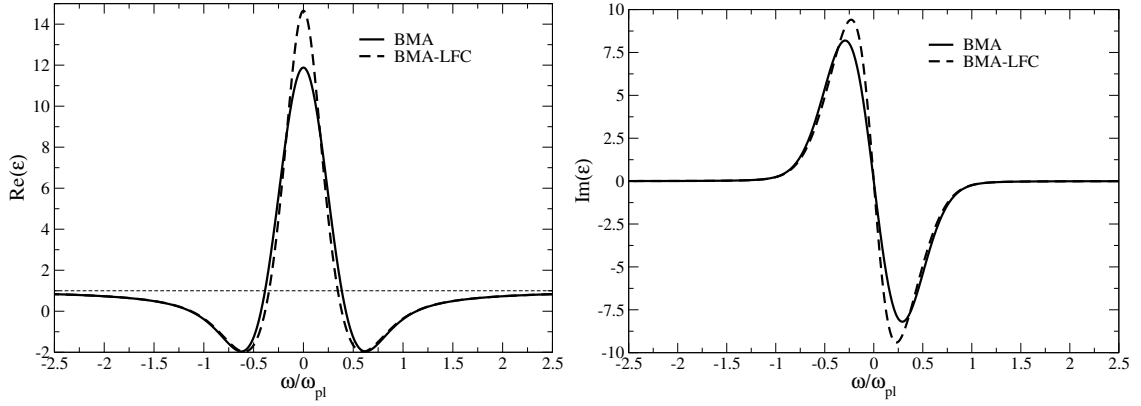


Abbildung 3.2.: Gegenüberstellung der Real- und Imaginärteile der BMA dielektrischen Funktion mit und ohne Lokalfeldkorrekturen. Die hierfür verwendeten Werte sind: Dichte  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$ , Temperatur  $T = 12 \text{ eV}$ , Streuwinkel  $\theta_S = 20^\circ$ , Laserwellenlänge  $\lambda = 0.42 \text{ nm}$ .

faktor, über welchen die Ionenverteilung berücksichtigt wird. Bei idealen Plasmen gilt  $S_{ii}(k) = 1$ . Für das Potential  $V_{ei}(k)$  wird in dieser Arbeit das statisch abgeschirmte Debye-Potential,

$$V_{ei}^D(k) = \frac{e_i e_e}{\epsilon_0 \Omega_0} \frac{1}{k^2 + \kappa_D^2}, \quad (3.25)$$

verwendet. Die Zusammenführung der Stoßfrequenz Gl. (3.24) mit der Mermin-Formel Gl. (3.21) führt zur Born-Mermin-Näherung (BMA), welche eine breite Anwendung zur Beschreibung der Thomsonstreuung findet [67; 142; 144–146] und auch für die Berechnung von Leitfähigkeiten unter der Ausnutzung von Lokalfeldkorrekturen [123; 124; 141; 147] verwendet werden kann.

Abschließend erfolgt in Abb. 3.2 eine Gegenüberstellung der dielektrischen Funktion, berechnet mit der BMA und der BMA mit LFC, die jeweils unter einem Streuwinkel von  $20^\circ$ , bei einer Laserwellenlänge von  $\lambda = 0.42 \text{ nm}$  an Beryllium mit einer Dichte von  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$  und bei einer Temperatur von  $T = 12 \text{ eV}$  betrachtet werden. Hier wird auf einen Vergleich mit der RPA verzichtet und nur die BMA genutzt. Einen ausführlichen Vergleich zwischen der BMA und der RPA lässt sich in [126] finden. Es zeigt sich, dass die Lokalfeldkorrekturen zu einem stärker ausgeprägten Maximum in der dielektrischen Funktion führen. Dies ist auf die bessere Mitführung von Korrelationseffekten in den Lokalfeldkorrekturen zurückzuführen. Zudem sind sie etwas schmaler, und der Nulldurchgang ist leicht verschoben. Einen Vergleich verschiedener Lokalfeldkorrekturen und deren Einfluss auf das Ergebnis lässt sich in [146] finden.

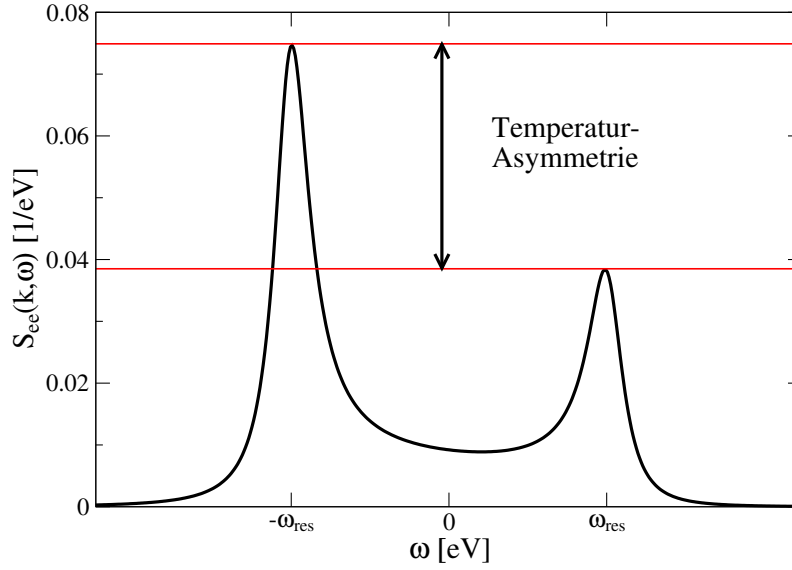


Abbildung 3.3.: Beispiel für die Asymmetrie im Strukturfaktor bei einem Streuparameter  $\alpha > 1$  des dynamischen Strukturfaktors der freien Elektronen  $S_{ee}^0(k, \omega)$ , aufgetragen gegen die Laserfrequenzverschiebung. Die Plasmonmaxima finden sich bei der Resonanzfrequenz  $\pm\omega_{\text{res}}$ . Aus der Position und Höhe der Maxima lassen sich über Gl. (3.29) und Gl. (3.26) die Temperatur und Dichte des untersuchten Spektrums bestimmen.

### 3.3.2. Berechnung des dynamischen Strukturfaktors der freien Elektronen

Eingangs wurde erwähnt, dass es mittels des dynamischen Strukturfaktors der freien Elektronen möglich ist, die Plasmamparameter zu erhalten. Dies soll im Folgenden gezeigt werden. In Abb. 3.3 ist ein Beispiel für einen dynamischen Strukturfaktor der freien Elektronen für den Fall der kollektiven Streuung  $\alpha > 1$  zu sehen. Die langreichweitigen Coulombwechselwirkungen sorgen nicht nur für Effekte, wie die Abschirmung im Plasma, sondern auch für Oszillationen im Plasma. Diese Oszillationen werden durch Dichtefluktuationen der Elektronen verursacht und liegen in der Resonanzfrequenz der Plasmonen. Die Resonanzfrequenz liegt im Bereich der Eigenschwingung des Systems, also der Plasmafrequenz der Elektronen  $\omega_{\text{res}} \approx \omega_{\text{pl}}$ , wenn die thermische Geschwindigkeit  $k_B T_e$  oder der Wellenvektor  $k$  vernachlässigt werden kann. Falls äußere Kräfte auf das System wirken, z. B. durch einen einstrahlenden Laser, der als äußeres elektromagnetisches Feld die Elektronendichtefluktuation modifiziert, wird die Resonanzfrequenz verschoben. Diese Verschiebung lässt sich mit Hilfe der Bohm-Gross Dispersionsrelation [127] in der RPA als

$$\omega_{\text{res}}^2(k^2) \approx \omega_{\text{pl}}^2 + \frac{3k_B T_e}{m_e} k^2 \quad (3.26)$$

beschreiben.

Für ein homogenes und sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System lässt sich der Strukturfaktor der freien Elektronen  $S_{ee}^0(k, \omega)$  mittels des FDT, Gl. (3.10), beschreiben. Aufgrund der Abhängigkeit der Plasmonen von der Bose-Statistik [19] über  $1+n_B$  kann die Temperatur aus dem Verhältnis der Plasmonmaxima erhalten werden. Die Plasmonmaxima beschreiben dabei die Plasmonerzeugung

$$S(\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f, \omega_i \rightarrow \omega_f) \propto \exp\left(-\frac{\hbar\omega_f}{k_B T_e}\right) \quad (3.27)$$

und die Plasmonvernichtung bzw. -absorption

$$S(\vec{k}_f \rightarrow \vec{k}_i, \omega_f \rightarrow \omega_i) \propto \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T_e}\right) \quad (3.28)$$

mit dem initialen Impuls  $\vec{k}_i$  und der Frequenz  $\omega_i$  zu dem Impuls  $\vec{k}_f$  und der Frequenz  $\omega_f$  nach der Streuung. Zusammen mit der Eigenschaft der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\vec{k}, \omega) = \epsilon^*(-\vec{k}, -\omega)$  kann die Temperatur mittels (3.27) und (3.28) bestimmt werden:

$$\frac{S(k, \omega)}{S(-k, -\omega)} = \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{k_B T_e}\right). \quad (3.29)$$

Gl. (3.29) beschreibt einen Zusammenhang, der für alle Energien  $\hbar\omega$  gilt. Diese Beziehung wird die detaillierte Balance genannt. Hiermit ist es möglich, aus einem gemessenen Streuspektrum der Thomsonstreuung an freien Elektronen die Plasma-parameter des freien Elektronensystems zu erhalten. Die Temperatur wird bestimmt, indem aus dem Verhältnis der jeweiligen Maxima und deren dazugehörigen Energien auf die Elektronentemperatur geschlossen wird.

Aus den Positionen der Resonanzmaxima und der Temperatur ist es über der Dispersionsrelation Gl. (3.26) für ein klassisches stoßfreies System möglich die Elektronenplasmafrequenz und darüber die freie Elektronendichte  $n_e$  zu bestimmen. Mittels der Elektronendichte und der Kenntnis der Ionendichte lässt sich der Ionisationsgrad des Systems über

$$Z_f = \frac{n_e}{n_i} \quad (3.30)$$

bestimmen.

Für nicht-klassische Systeme oder stark gekoppelte Systeme, in welchen die Energie und der Impuls des Photons nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der Ruheenergie des Elektrons sind, ist die Bohm-Gross-Relation Gl. (3.26) nicht mehr ausreichend zur Beschreibung der Resonanzfrequenz. Es muss eine Verbesserung vorgenommen werden, um eine Dispersionsrelation für entartete Systeme zu erhalten [67]. Dies kann dadurch erreicht werden, indem die Nullstelle des Realteils der dielektrischen Funktion  $\text{Re}\epsilon(k, \omega) = 0$  für die RPA gesucht wird. Des Weiteren müssen höhere Ord-



nungen des Wellenvektors mitgeführt werden. Beides lässt sich zu einer verbesserten Dispersionsrelation [67; 144]

$$\omega_{\text{res}}^2(k^2) \approx \omega_{\text{pl}}^2 + \frac{3k_{\text{B}}T_{\text{e}}}{m_{\text{e}}}k^2(1 + 0.088n_{\text{e}}\Lambda_{\text{e}}^3 + \dots) + \left(\frac{\hbar k^2}{2m_{\text{e}}}\right)^2 \quad (3.31)$$

zusammenfassen. Dieser Ausdruck ist gültig für  $0.5n_{\text{e}}\Lambda_{\text{e}}^3 < 5.5$ . Eine Beschreibung, wie dieser Wert zustande kommt, ist in [144] zu finden. Im Vergleich zur Bohm-Gross-Relation (Gl. (3.26)) wird der Entartungsparameter  $0.088n_{\text{e}}\Lambda_{\text{e}}^3$  mit der elektronischen thermischen Wellenlänge  $\Lambda_{\text{e}}^2 = \hbar^2/(2\pi m_{\text{e}}k_{\text{B}}T_{\text{e}})$  und der höheren Ordnung in  $k^4$  im letzten Term mitgeführt. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Methoden findet sich z. B. in [126].

### 3.3.3. Berechnung des dynamischen Strukturfaktors mittels einer FT-DFT-MD-Simulation

Ein einfacher Ansatz zur Bestimmung des dynamischen Strukturfaktors ist der Einsatz der RPA [70]. Darüber hinaus wird die Methode verbessert, indem die Stoßfrequenz in der Störungstheorie in der ersten Bornschen Näherung mitgenommen wird [142]. Diese lassen sich unter Betrachtung von dynamischer Abschirmung und Elektron-Ion-Stößen [124; 143] exakter beschreiben.

Um über die Störungstheorie hinauszugehen, wird hier die Berechnung des dynamischen Strukturfaktors mittels einer *ab-initio*-Simulation vorgestellt. Der Vorteil liegt darin begründet, dass die Ionendynamik kann und auch starke Korrelations- und Quanteneffekte betrachtet werden können. Somit kann die innere Struktur von warmer dichter Materie untersucht werden.

Im vorangegangenen Abschnitt 2.6.3 wurde gezeigt, wie sich die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{e}}$  aus der Kubo-Greenwood-Formel (Gl. (2.33)) mittels einer FT-DFT-MD berechnen lässt. Mit dieser elektrischen Leitfähigkeit wird über die Relation aus Gl. (2.35) der Real- bzw. Imaginärteil der dielektrischen Funktion erhalten. Aus diesen Größen wird anschließend die inverse dielektrische Funktion Gl. (3.11) bestimmt. Die so erhaltene dielektrische Funktion wird zur Berechnung des dynamischen Strukturfaktors für  $k = 0$  mittels des FDT benutzt. Für die dielektrische Funktion aus der FT-DFT-MD-Simulation gibt es in diesem Fall keine Winkelabhängigkeit. Somit wird der Strukturfaktor für einen Wert von  $k \rightarrow 0$  erhalten. Um  $S_{\text{ee}}^0(k, \omega)$  auch für endliche  $k$ -Werte mittels einer *ab-initio*-Simulation zu berechnen, wird der Mermin-Ansatz Gl. (3.21) mit der Stoßfrequenz aus der *ab-initio*-Simulation verknüpft. Die Stoßfrequenz wird mittels des Drude-Modells, Gl. (2.41),

$$\sigma^D(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.32)$$

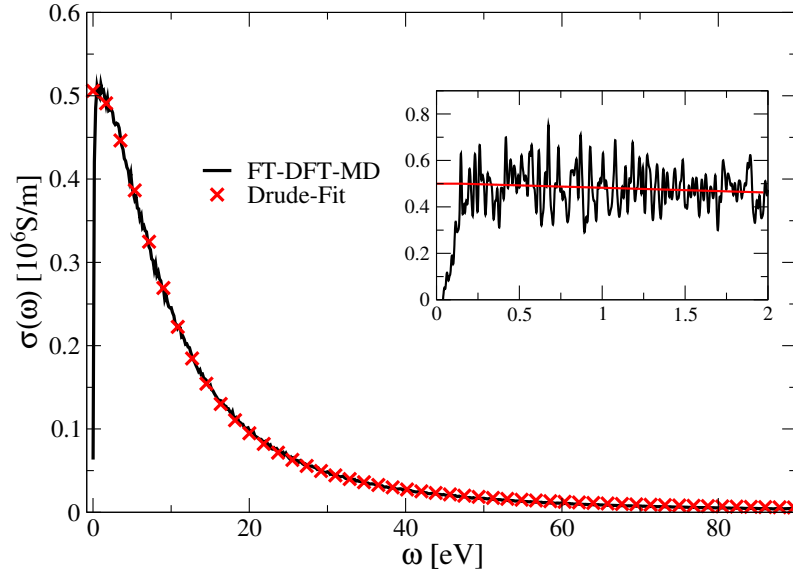


Abbildung 3.4.: Elektrische Leitfähigkeit für Beryllium bei  $T = 12$  eV und  $\rho = 1.85$  g/cm<sup>3</sup>. Die schwarze Linie zeigt die berechnete Leitfähigkeit, während die roten Kreuze den Fit durch die Drude-Formel Gl. (3.32) beschreiben. Der Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bei  $\omega \rightarrow 0$  entsteht durch die Zwischenbandübergänge in der Kubo-Greenwood-Formel (2.33) die sich für diese Energie nicht mehr berechnen lassen. In der inneren Grafik ist die Regression zu sehen, um  $\sigma_0$  zu bestimmen.

aus der elektrischen Leitfähigkeit erhalten, mit  $\sigma_0 = \omega_{\text{pl}}^2 \epsilon_0 \tau$  für die statische Leitfähigkeit und  $\tau = \frac{1}{\nu}$  für die Stoßzeit. In Abb. 3.4 ist die elektrische Leitfähigkeit mit einem Fit nach dem Drude-Modell zu sehen. Der Abfall für  $\omega \rightarrow 0$  ist aus der Berechnung der Formel Gl. (2.33) bedingt. Wenn  $\omega$  kleiner wird als die Zwischenbandabstände, zeigt sich dieser Abfall. In der inneren Grafik wird gezeigt, wie sich die statische Leitfähigkeit  $\sigma_0$  über eine Regression bei kleinen  $\omega$ -Werten bestimmen lässt.

Die Stoßfrequenz aus einer FT-DFT-MD-Simulation berücksichtigt Austausch- und Korrelationseffekte zwischen den Teilchen direkt über das verwendete xc-Funktional (siehe Kap. 2.4.4). Um den dynamischen Strukturfaktor für verschiedene Wellenvektoren bzw. Winkel zu berechnen, wird die so erhaltene Stoßfrequenz im Mermin-Ansatz, Gl. (3.21), anstatt der Stoßfrequenz aus der Bornschen Näherung verwendet. Diese Methode ist die Mermin-Näherung mit *ab-initio*-Stoßfrequenz, oder kurz MA-AICF. Der Strukturfaktor, der mit Hilfe dieser beiden Methoden erhalten wird, wird in Abb. 3.5 verglichen. Es ist ersichtlich, dass der Strukturfaktor für beide Methoden die gleiche Verbreiterung des Plasmons zeigt. Jedoch ergibt sich für die MA-AICF ein etwas ausgeprägteres Maximum mit einer kleinen Verschiebung zu kleineren Frequenzen. Dadurch, dass beide gezeigten Methoden in etwa den gleichen Verlauf für

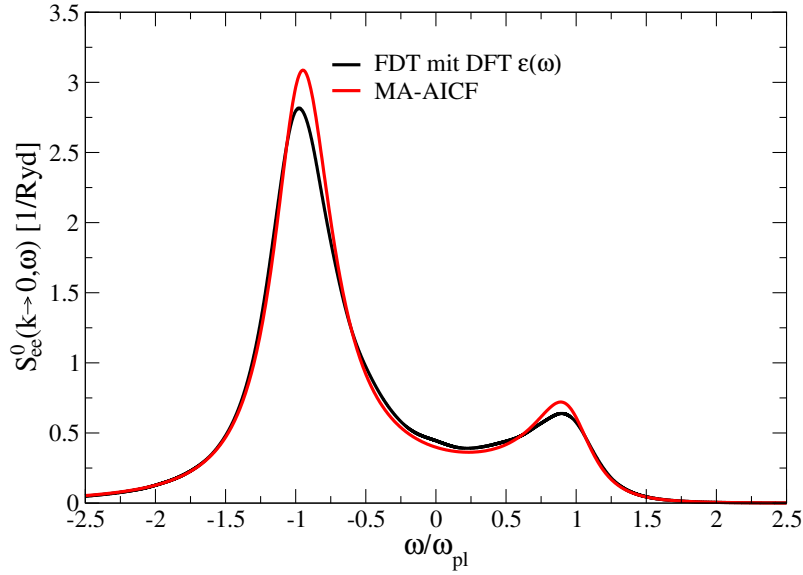


Abbildung 3.5.: Dynamischer Strukturfaktor für Beryllium bei  $T = 12$  eV und  $\rho = 1.85$  g/cm<sup>3</sup>. Es werden die Ergebnisse von einer *ab-initio*-Simulation (schwarz) mit der MA-AICF (rot) im langwelligen Limes  $k \rightarrow 0$  verglichen.

den Strukturfaktor liefern, wird die Berechnung über MA-AICF als eine legitime Methode angenommen, um den Strukturfaktor für beliebige  $k$ -Werte zu berechnen. Abschließend wird die MA-AICF mit der BMA in Abb. 3.6 verglichen. Die MA-ICF ist im Vergleich zur BMA zu kleineren Frequenzen verschoben und das Plasmon ist verbreitert. Die Verbreiterung ist ein Resultat der verschiedenen verwendeten Stoßfrequenzen in der Mermin-Funktion.

Im Folgenden soll noch der Imaginärteil der inversen dielektrischen Funktion betrachtet werden. In Abb. 3.7 sind  $\text{Re } \epsilon(k, \omega)$ ,  $\text{Im } \epsilon(k, \omega)$  und  $\text{Im}^{-1} \epsilon(k, \omega)$  für die BMA mit LFC und der MA-AICF dargestellt. Es werden zwei verschiedene Streuwinkel betrachtet. Einmal im linken Bild bei  $\theta_S = 90^\circ$ , was zu einem Streuparameter von  $\alpha = 0.75$  führt, also nicht-kollektive Streuung beschreibt, und einmal im rechten Bild bei  $\theta_S = 20^\circ$  mit einem Streuparameter von  $\alpha = 3.81$ , was kollektive Streuung beschreibt. Zu sehen ist ein klarer Übergang im Verhalten zwischen der nicht-kollektiven ( $\alpha = 0.75$ ) und der kollektiven Streuung ( $\alpha = 3.81$ ). Bei der nicht-kollektiven Streuung sind die dielektrischen Funktionen stark verbreitert und der Realteil besitzt keine Nullstellen. Für den Imaginärteil und  $\text{Im} \epsilon^{-1}(k, \omega)$  liegen die Werte nahezu übereinander. Der stets positive Realteil sorgt für eine Dämpfung im Strukturfaktor bei allen Frequenzen. Die starke Verbreiterung und die wenig ausgeprägten Maxima sorgen dafür, dass das Plasmon im Vergleich zur Plasmafrequenz verschoben ist, wie später in Kap. 4.1.3 zu sehen sein wird. Zwischen der BMA-LFC und der MA-AICF zeigt sich unter dem Streuwinkel von  $\theta_S = 20^\circ$  kaum ein Unter-

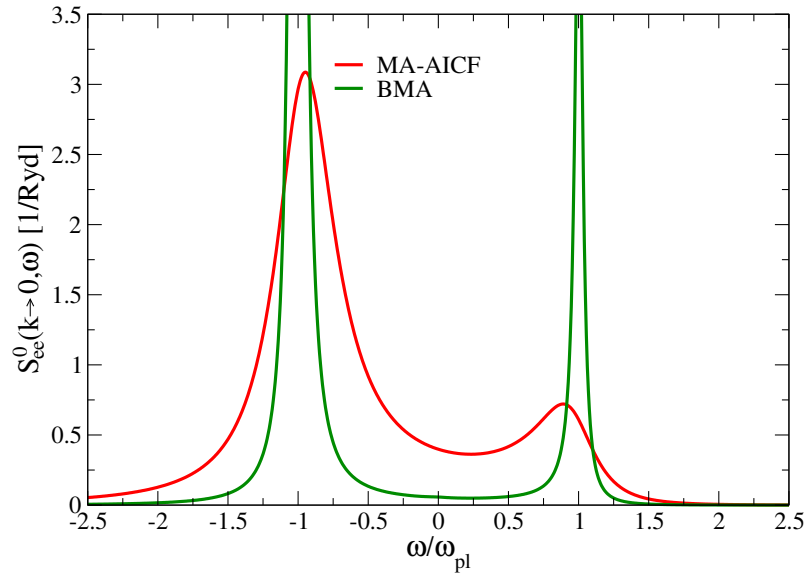


Abbildung 3.6.: Dynamischer Strukturfaktor für Beryllium bei  $T = 12$  eV und  $\rho = 1.85$  g/cm<sup>3</sup>. Hier erfolgt der Vergleich zwischen der MA-AICF (rot) und mit der BMA (grün).

schied. Im nicht-kollektiven Bereich ist der Einfluss der Stoßfrequenz nicht mehr so dominant.

Für die kollektive Streuung sind ausgeprägte Maxima und Minima der dielektrischen Funktion zu sehen, welche im Vergleich zur kollektiven Streuung schmaler werden. Für den Realteil der dielektrischen Funktion ergeben sich je zwei Nullstellen für die positiven und negativen Energien. Im Bereich der inneren Nullstellen des Realteils wird der Imaginärteil maximal, während an den hochfrequenten Nullstellen des Realteils der Imaginärteil ein Minimum aufweist. Das Maximum für  $\text{Im } \epsilon^{-1}$  findet sich dabei im Bereich der hochfrequenten Nullstellen des Realteils. Für die MA-AICF zeigt sich hier im Vergleich zur BMA ein schmalere Realteil und auch der Imaginärteil ist nicht so stark ausgeprägt. Die Kombination aus dem Real- und Imaginärteil führt zu einem stark verbreiterten inversen Imaginärteil im Vergleich zur BMA-LFC. In der kollektiven Streuung ist der Einfluss der Stoßfrequenz viel größer als im nicht-kollektiven Fall, so dass hier die Unterschiede zwischen der BMA-LFC und der MA-AICF ins Gewicht fallen.

Ein steigender Streuparameter  $\alpha$  sorgt dafür, dass für  $\text{Im } \epsilon^{-1}(k, \omega)$  die Maxima und Minima ausgeprägter und schmaler werden. Gleichzeitig wird das Maximum von  $\text{Im } \epsilon^{-1}(k, \omega)$  von der Nullstelle des Imaginärteils der dielektrischen Funktion dominiert.

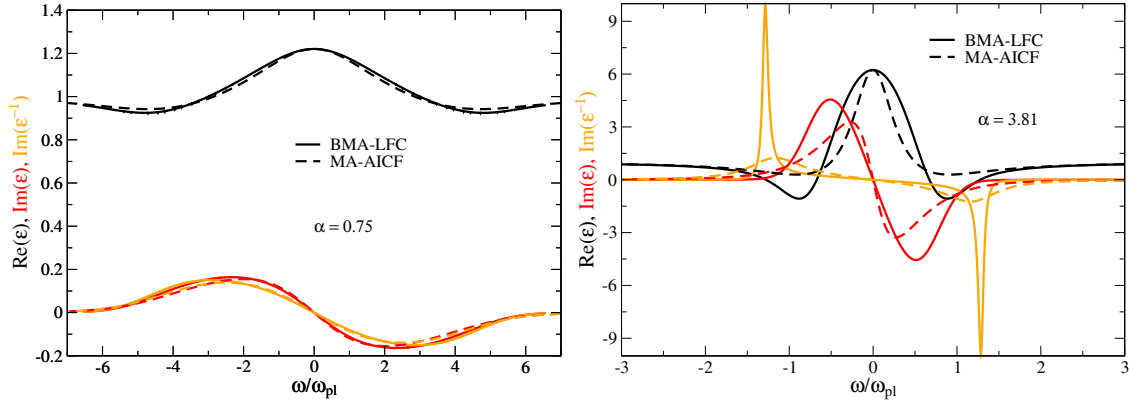


Abbildung 3.7.: Dielektrische Funktion und  $\text{Im } \epsilon^{-1}(k, \omega)$  für die BMA (durchgezogene Linie) und der MA-AICF (gestrichelte Linie) berechnet für einen Streuwinkel von  $\theta_S = 90^\circ$  (linkes Bild) und  $\theta_S = 20^\circ$  (rechtes Bild) bei einer Dichte von  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$  und einer Temperatur von  $T = 13 \text{ eV}$  für eine Laserwellenlänge von  $\lambda = 0.2 \text{ nm}$ .

### 3.4. Das Ionfeature

In diesem Abschnitt wird der zweite Term von Gl. (1.12), das Ionfeature, behandelt. Das dynamische Ionfeature, wie es durch Chihara [69] hergeleitet wurde, hat folgende Struktur:

$$|q(k) + f(k)|^2 S_{ii}(k, \omega) = |N(k)|^2 S_{ii}(k, \omega). \quad (3.33)$$

Es setzt sich aus dem totalen Formfaktor  $N(k)$ , welcher mit dem Ion-Ion Strukturfaktor  $S_{ii}(k, \omega)$  gewichtet wird, zusammen. Der totale Formfaktor ist aus dem ionischen Formfaktor  $f_i(k)$  und der Abschirmwolke  $q(k)$  aufgebaut. In dieser Arbeit wird nur das statische Ionfeature und der statische Strukturfaktor behandelt, d. h. die Ionendynamik wird vernachlässigt, so dass sich der Ion-Ion Strukturfaktor zu  $S_{ii}(k, \omega) = S_{ii}(k) \delta(\omega)$  umschreiben lässt. Dadurch wird die Frequenzabhängigkeit nur noch durch eine Deltafunktion beschrieben [16].

In den Folgenden Abschnitten wird zuerst der Ion-Ion Strukturfaktor behandelt und es werden zwei Methoden zur Berechnung vorgestellt. Nachfolgend werden die Formfaktoren eingehender betrachtet. Zuletzt wird gezeigt, wie das Ionfeature direkt aus der FT-DFT-MD bestimmt werden kann.

#### 3.4.1. Ion-Ion Strukturfaktor

Aus der Dynamik lassen sich die akustischen Moden der Ionen, ihre Dispersionsrelation [148] und die Schallgeschwindigkeit des Materials bestimmen. Die ionenakustischen Moden treten in der Größenordnung der Plasmafrequenz der Ionen auf, welche Energien von wenigen 10 – 100 meV haben. Sie lassen sich daher nur mit intensiven Röntgenquellen mit sehr schmaler Bandbreite messen, wie sie z. B. freie

Elektronenlaser (FELs) [149] zur Verfügung stellen. Aber selbst mit FELs lassen sich die ionenakustischen Moden nicht immer messen. Eine Verbesserung hierbei stellt die `feeding` Methode dar [150; 151], über die sich die Bandbreite des Röntgenstrahls verringern und dadurch ein genaueres Signal erhalten lässt.

Im langwelligen Limes  $k \rightarrow 0$  gilt für den Ion-Ion Strukturfaktor die isotherme Kompressibilitätsgleichung

$$S_{ii}(k \rightarrow 0) = -\frac{n_i k_B T_i}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\kappa_T}{\kappa_0}, \quad (3.34)$$

mit  $T_i$  für die Ionentemperatur und  $V$  für das Volumen,  $P$  für den Druck, der isothermen Kompressibilität  $\kappa_T = -\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$  und die isotherme Kompressibilität des idealen Gases  $\kappa_0 = 1/n_i k_B T_i$ . Für den Grenzwert  $k \rightarrow 0$  lassen sich die einzelnen Strukturfaktoren für ein Elektron-Ion-Coulombsystem in Beziehung setzen [152],

$$S_{ee}^{tot}(k \rightarrow 0) = \sqrt{Z_c} S_{ei}(k \rightarrow 0) = Z_c S_{ii}(k \rightarrow 0) \quad (3.35)$$

mit  $Z_c$  für die Kernladungszahl des betrachteten Materials. Mit diesen Grenzwerten ergibt sich in einer FT-DFT-MD-Simulation die Möglichkeit, trotz der endlichen Simulationsbox, den Verlauf der Kurven für kleine  $k$ -Werte abzuschätzen.

Im folgenden werden zwei Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Berechnung des Strukturfaktors verwendet werden: Zum einen ist dies die Berechnung über die Paarverteilungsfunktion der Teilchen, und zum anderen die direkte Berechnung über die Korrelation der Teilchendichte.

### Berechnung über die Paarverteilungsfunktion der Teilchen

Über eine Fouriertransformation der Paarverteilungsfunktion wird der Strukturfaktor berechnet:

$$S_{ab}(k) = \delta_{ab} + \sqrt{n_a n_b} \int [g_{ab}(r) - 1] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.36)$$

In diesem Fall ist  $S_{ab}(k)$  der statische Strukturfaktor für Teilchen der Sorten  $a$  und  $b$ , während  $g_{ab}(r)$  die Paarverteilungsfunktion darstellt. Hieraus lassen sich der Ion-Ion Strukturfaktor

$$S_{ii}(k) = 1 + n_i \int [g_{ii}(r) - 1] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (3.37)$$

und der Elektron-Ion Strukturfaktor

$$S_{ei}(k) = \sqrt{n_i n_e} \int [g_{ei}(r) - 1] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (3.38)$$

herleiten. Hiermit ergibt sich die Möglichkeit, den Strukturfaktor mittels einer aus *ab-initio*-Simulation berechneten Paarverteilungsfunktion Gl. (2.31) und Gl. (2.32)

zu berechnen.

### Berechnung über die Korrelation der Teilchendichten

Der Ion-Ion Strukturfaktor und der Elektron-Ion Strukturfaktor lassen sich neben der Berechnung über Fouriertransformation der Paarverteilungsfunktion auch direkt über die Autokorrelationsfunktion der Dichten berechnen. Eine detaillierte Herleitung dieser Methode wurde von Hannes Rüter in seiner Masterarbeit [153] durchgeführt. Ausgangspunkt ist hierfür die zeitabhängige Teilchendichte [154]

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (3.39)$$

und deren fouriertransformierte Form

$$n_{\vec{k}}(t) = \int n(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \sum_{i=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)}. \quad (3.40)$$

Mit dieser zeitabhängigen Dichte lässt sich die zeit- und ortsabhängige Paarverteilungsfunktion,

$$G_{ab}(\vec{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N_{ab}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \delta(\vec{r}_{a,b} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0)) \right\rangle, \quad (3.41)$$

wie sie van Hove [155] einführte, aufstellen. In dieser Funktion ist die zeitabhängige Teilchendichte im realen Raum mit sich selbst zum Zeitpunkt  $t = 0$  korreliert. Eine häufiger betrachtete Variante ist die Korrelationsfunktion der fouriertransformierten Dichte  $n_{\vec{k}}(t)$ , die sogenannte „intermediate scattering function“

$$F_{ab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_a N_b}} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left\langle n_{\vec{k}}^a(t') n_{-\vec{k}}^b(0) \right\rangle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)} dt'. \quad (3.42)$$

Diese Funktion ist wiederum wie folgt mit der van Hove Funktion Gl. (3.41) verknüpft

$$F_{ab}(\vec{k}, t) = \int G_{ab}(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.43)$$

Die spektrale Leistungsdichte der intermediate scattering function"

$$S_{ab}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{ab}(\vec{k}, t) e^{i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi \sqrt{N_a N_b}} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle n_{\vec{k}}^a(t) n_{-\vec{k}}^b(0) \right\rangle e^{i\omega t} dt, \quad (3.44)$$

wird dynamischer Strukturfaktor genannt. Die Indizes  $a, b$  stehen auch hier für die verschiedenen Teilchensorten. Aus dem dynamischen Strukturfaktor in Gl. (3.44) lässt sich der statische Strukturfaktor erhalten, indem über alle Frequenzen integriert

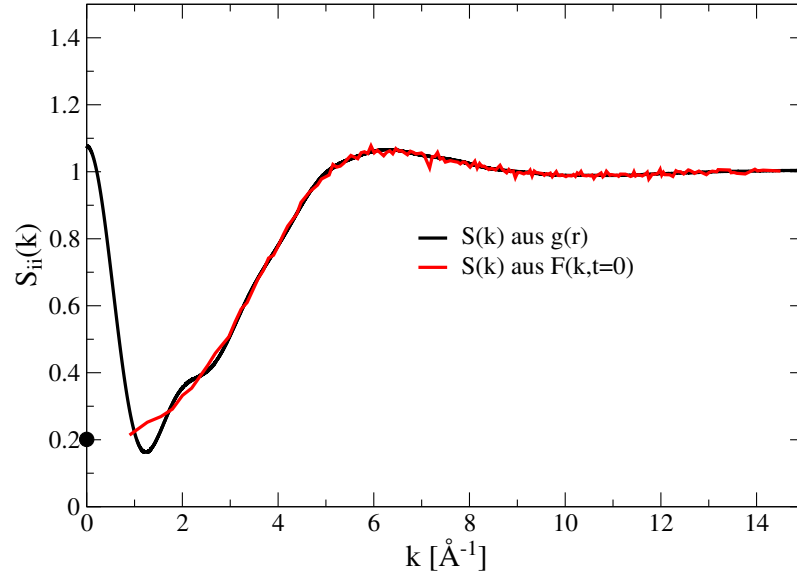


Abbildung 3.8.: Ion-Ion Strukturfaktor aus FT-DFT-MD-Simulationen für Beryllium ( $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$  und  $T = 13 \text{ eV}$ ). Die schwarze Kurve wurde über Gl. (3.37) berechnet, während die rote Kurve über Gl. (3.45) zum Strukturfaktor führt. Der schwarze Punkt bei  $k \rightarrow 0$  wird über die isotherme Kompressibilität Gl. (3.34) bestimmt.

wird:

$$\begin{aligned}
 S_{ab}(\vec{k}) &= \int_{-\infty}^{\infty} S_{ab}(\vec{k}, \omega) d\omega = \frac{1}{2\pi\sqrt{N_a N_b}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n_{\vec{k}}^a(t) n_{-\vec{k}}^b(0) \rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt d\omega \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N_a N_b}} \langle n_{\vec{k}}^a(0) n_{-\vec{k}}^b(0) \rangle .
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

In Abb. 3.8 ist der Ion-Ion Strukturfaktor für die beiden vorgestellten Methoden aus dem gleichen Simulationslauf berechnet worden. Bei größeren  $k$ -Werten zeigt sich ein numerisches Rauschen in der Kurve aus der Berechnung über die "intermediate scattering function". Diese werden weniger dominant, je mehr Zeitschritte, über welche die Funktion gemittelt wird, verwendet werden. Eine Interpolation der erwarteten Kurve auf  $k = 0$  führt zu dem über die isotherme Kompressibilität, vgl. Gl. (3.34), prognostizierten Wert. Dies zeigt, dass die Berechnung über die "intermediate scattering function" für  $k \rightarrow 0$  genauere Werte liefert als die Fouriertransformation der Paarverteilungsfunktion. Für kleine  $k$ -Werte zeigen sich in der Fouriertransformation der Paarverteilungsfunktion nicht-physikalische Werte, die durch die finite Simulationsbox bedingt sind.



### 3.4.2. Formfaktoren

Als letzte Größe für die Bestimmung des Ionfeatures werden die Formfaktoren  $N(k) = q(k) + f_i(k)$  betrachtet. Der totale Formfaktor  $N(k)$  beschreibt dabei allgemein die Streustärke einer Welle an einem isolierten Atom als Summe der Abschirmwolke  $q(k)$  der freien Elektronen und dem ionischen Formfaktor  $f_i(k)$  der gebundenen Elektronen. Die Abschirmwolke beschreibt die freien Elektronen, welche ein Ion umgeben und abschirmen". Der ionische Formfaktor beschreibt den Einfluss der gebundenen Elektronen auf die Streuung am Ion. Hier wird vorgestellt, wie sich die Formfaktoren  $q(k)$  und  $f_i(k)$  über verschiedene theoretische Methoden berechnen lassen und wie sich der totale Formfaktor  $N(k)$  in einer FT-DFT-MD-Simulation berechnen wird, ohne dass  $q(k)$  und  $f_i(k)$  z. B. über Gl. (3.35) und Annahmen zur Wellenfunktion, genähert werden müssen.

Der totale Formfaktor  $N(k)$  ist dabei nichts anderes als die Fouriertransformierte der mittleren Elektronenverteilung  $N(r)$  um ein Ion. Durch Anta und Ashcroft wurde in [156] diese Größe als Dichte eines "Pseudoatoms" bezeichnet. Wenn die mittlere Elektronenverteilung  $N(r)$  mit der Ionen-Paarverteilungsfunktion  $g_{ii}(r)$  verknüpft wird, ergibt sich die Verteilung der Valenzelektronen

$$n_e g_{ei}(r) = N(r) n_e \int N(|\vec{r} - \vec{r}'|) g_{ii}(r') d\vec{r}'. \quad (3.46)$$

Hier beschreibt  $g_{ei}(r)$  als Elektron-Ion-Paarverteilungsfunktion die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron, ob gebunden oder frei, in einem Abstand  $r$  um ein Ion zu finden.

Für eine gegebene Ionenposition, wie sie in einer FT-DFT-MD vorliegt, lässt sich die Elektronendichte wie in Gl. (2.15) zu

$$n_e(\vec{r}, t) = \sum_{i=n}^N f_n |\varphi_n(\vec{r}, t)|^2 \quad (3.47)$$

bestimmen. In der FT-DFT-MD-Simulation wird für jeden Zeitschritt die Elektronendichte und Ionendichte ausgegeben, wodurch die Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden kann. Dabei ist  $\varphi_i$  die Ein-Elektron-Wellenfunktion und  $f_n$  die Fermibesetzungszahl der Zustände  $n$  mit der Eigenenergie  $\varepsilon_n$ . Analog zu Gl. (3.46) ergibt sich die Elektronendichte auch als Summe der mittleren Elektronenladungsdichte  $N_e(r)$  um verschiedene Ionen,

$$n_e(\vec{r}, t) \approx \int N(|\vec{r} - \vec{r}'|) n_i(\vec{r}', t) d\vec{r}'. \quad (3.48)$$

Aus der Fouriertransformation von Gl. (3.48) ergibt sich

$$n_k^e(t) \approx N(k) n_k^i(t). \quad (3.49)$$

Der totale Formfaktor  $N(k)$  ist somit folgendermaßen definiert:

$$N(k) = \frac{n_{\vec{k}}^e(t)}{n_{\vec{k}}^i(t)}. \quad (3.50)$$

Aus Gl. (3.50) und unter der Annahme der Ladungsneutralität für die Elektronen  $N_e = ZN_i$  ist die Bedingung  $N(k=0) = Z$  erfüllt.

Die Gl. (3.50) erlaubt es, den totalen Formfaktor direkt aus einer FT-DFT-MD-Simulation zu gewinnen, da diese die elektronische und ionische Ladungsdichte liefert. Für einzelne Zeitschritte fluktuiert der Wert von  $N(k)$ . Um dies auszugleichen, wird der totale Formfaktor berechnet, indem über die simulierten Zeitschritte  $\tau$  gemittelt wird,

$$N(k) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int \frac{n_{\vec{k}}^e(t)}{n_{\vec{k}}^i(t)} dt. \quad (3.51)$$

Durch die Untersuchung der Bandenergien  $\epsilon_n$  ergibt sich weiterhin die Möglichkeit, die Elektronendichte in je einem Anteil der freien und gebundenen Elektronen zu trennen. Voraussetzung ist ein Material mit einer großen Bandlücke zwischen den Valenz- und Leitungsbändern, wie es z. B. Beryllium der Fall ist. Die Einteilung in gebundene und freie Elektronen erfolgt, indem eine geeignete Energie  $\Delta$  definiert wird, welche innerhalb der Bandlücke liegt. Somit lässt sich die Elektronendichte

$$n_e(\vec{r}) = n_b^e(\vec{r}) + n_f^e(\vec{r}) \quad (3.52)$$

in gebundene  $n_b^e(\vec{r})$  und freie  $n_f^e(\vec{r})$  Anteile separieren:

$$n_b^e(\vec{r}) = \sum_{\substack{n \\ \epsilon_n < \Delta}} f_n |\varphi_n(\vec{r})|^2 \quad \text{und} \quad n_f^e(\vec{r}) = \sum_{\substack{n \\ \epsilon_n > \Delta}} f_n |\varphi_n(\vec{r})|^2. \quad (3.53)$$

Die ortsabhängigen Ergebnisse aus Gl. (3.53) lassen sich wiederum über eine Fouriertransformation in Gl. (3.50) einsetzen, um den ionischen Formfaktor  $f_i(k)$  der gebundenen Elektronen und die Abschirmwolke  $q(k)$  der freien Elektronen zu berechnen:

$$N(k) = \frac{n_{\vec{k}}^e(t)}{n_{\vec{k}}^i(t)} = q(k) + f(k) = \frac{n_{\vec{k}}^{e,f}(t)}{n_{\vec{k}}^i(t)} + \frac{n_{\vec{k}}^{e,b}(t)}{n_{\vec{k}}^i(t)}. \quad (3.54)$$

Nur bei einer genügend großen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband kann diese Separation vorgenommen werden. Bei anderen Materialien bzw. beim Schließen der Bandlücke durch Druck, andere Dichten oder Temperaturen, bei welchen sich keine klare Separation in gebundene und freie Elektronen mehr vornehmen lässt, können der ionische Formfaktor und die Abschirmwolke nicht getrennt in einer FT-DFT-MD berechnen werden. Trotzdem ist der totale Formfaktor  $N(k)$  auch

für solche Simulationen berechenbar.

Der ionische Formfaktor  $f_i(k)$  und die Abschirmwolke  $q(k)$  lassen sich auch mittels Näherungen bestimmen. Auf diese wird im Folgenden eingegangen. Für die Berechnung des ionischen Formfaktors  $f_i(k)$  gibt es verschiedene analytische Ansätze, z. B. die Berechnung über die Hartree-Fock-Methode [157; 158]. Des Weiteren lässt sich der Beitrag der K-Schalen 1s-Elektronen zum ionischen Formfaktor mit Hilfe von wasserstoffartigen Wellenfunktionen [70]

$$f_{1s}(k) = \frac{1}{[1 + (ka_s/2)^2]^2} \quad (3.55)$$

beschreiben. Die Größe  $a_s = a_B/(Z_A - z_{scr})$  beschreibt den effektiven Radius von Elektronenorbitalen, die wiederum von einem weiteren 1s-Elektron abgeschirmt werden. Dieser Term wird durch den Bohrschen Radius  $a_B$  sowie der abgeschirmten Ladung um die Ladungszahl des Elementes  $Z_A$  mit der Abschirmkonstante  $z_{scr}$  ausgedrückt. Die Methode wurde von Pauling und Sherman [159] entwickelt, dabei ist die Abschirmkonstante  $z_{scr}$  eine Größe, um die Abschirmung der Kernladung durch die gebundenen Elektronen der verschiedenen Elemente zu beschreiben.

Die Abschirmwolke lässt sich, wie von Chihara [68] vorgeschlagen, bei Kenntnis des Elektron-Ion Strukturfaktors  $S_{ei}^f(k)$  der freien Elektronen und des Ion-Ion Strukturfaktors  $S_{ii}$  berechnen:

$$q(k) = \sqrt{Z_f} \frac{S_{ei}^f(k)}{S_{ii}(k)}. \quad (3.56)$$

Weitergehend lässt sich  $q(k)$  z. B. über lineare Response berechnen [160],

$$q(k) = \chi_i(k) v^{ps}(k), \quad (3.57)$$

mit  $\chi_i$  als die Responsefunktion und  $v^{ps}(k)$  als Pseudopotential für die Wechselwirkung der Elektronen mit Ionen. Eine andere Möglichkeit ist über die RPA gegeben [161]:

$$q^{RPA}(k) = Z_f \frac{\kappa_e^2}{k^2 + \kappa_e^2}. \quad (3.58)$$

Hier beschreibt  $\kappa_e$  die inverse Abschirmlänge.

### 3.4.3. Ionfeature

Der totale Formfaktor  $N(k)$  und die beiden Formfaktoren  $f_i(k)$  und  $q(k)$  sowie deren Wichtungsfunktion, der Ion-Ion Strukturfaktor  $S_{ii}$  wurden in den vorherigen beiden Abschnitten vorgestellt. Zusammen ergeben die Größen das Ionfeature aus Gl. (3.33). In den bisherigen Modellen wird das Ionfeature aus diesen Bestandteilen berechnet und zusammengeführt [16]. Diese Methode führt zu Abweichungen durch die Näherungen, die für die einzelnen Anteile durchgeführt werden.

Im Folgenden wird darüber hinausgegangen und das dynamische Ionfeature direkt aus der *ab-initio*-Simulation - wie beschrieben - berechnet. Hierfür wird die Autokorrelation der Elektronendichte, analog zur Autokorrelationsfunktion der Ionen in Gl. (3.44), betrachtet:

$$S_{ee}^i(k, \omega) = \frac{1}{2\pi N_i} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n_k^e(t) n_{-k}^e(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.59)$$

In niedrigen Frequenzbereichen des Spektrums lässt sich die Frequenz für das Ionfeature aus Gl. (3.33) und Gl. (3.59) analog behandeln:

$$S_{ee}^i(k) = \int S_{ee}^i(k, \omega) d\omega. \quad (3.60)$$

Auf diese Weise wird das statische Ionfeature  $S_{ee}^i(k)$  erhalten.

### 3.5. Zusammenfassung

Zuerst wurden in diesem Kapitel die Grundlagen der Thomsonstreuung vorgestellt und auf dessen Eigenschaften eingegangen und zusätzlich wurde die kollektive und nicht-kollektive Streuung charakterisiert. Anschließend erfolgte die Einführung des dynamischen Strukturfaktors der freien Elektronen  $S_{ei}(k, \omega)$ . Ein Fokus lag auf der dielektrischen Funktion, welche zur Beschreibung des Strukturfaktors  $S_{ei}(k, \omega)$  nötig ist. Die dielektrische Funktion wurde einmal in der Störungstheorie berechnet. Darüber hinaus erfolgte die Berechnung auch mit FT-DFT-MD-Simulationen. Hierbei zeigte sich jedoch ein Problem der FT-DFT-MD, da die dielektrische Funktion momentan nur für  $k = 0$  berechnet werden kann. Hierzu wurde ein neuer Ansatz vorgestellt, indem die Stoßfrequenz in der FT-DFT-MD berechnet und dann in dem Mermin-Ansatz, Gl. (3.21), eingesetzt wurde, um die  $k$ -Abhängigkeit mit einzubeziehen. Diese Methode wird MA-AICF genannt.

Ein zweiter Schwerpunkt in diesem Kapitel war das Ionfeature. Dieses besteht aus zwei Teilen, dem Ion-Ion Strukturfaktor und den Formfaktoren, die hier genauer untersucht wurden. Für den Ion-Ion Strukturfaktor lag der Fokus auf zwei Berechnungen, die sich mittels der FT-DFT-MD-Simulation durchführen lassen: Einerseits die Berechnung des Ion-Ion Strukturfaktors über die Paarverteilungsfunktion und andererseits über eine Autokorrelationsfunktion der Teilchen. Für die Berechnung der Formfaktoren wurden verschiedene theoretische Methoden vorgestellt und anschließend gezeigt, wie sie sich mittels einer FT-DFT-MD-Simulation berechnen lassen. Um die näherungsweise Berechnung der einzelnen Teile zu umgehen, lässt sich der totale Formfaktor auch komplett in einer FT-DFT-MD-Simulation berechnen. Zum Abschluss erfolgte eine Methode zur Berechnung des Ionfeatures in einer kompletten FT-DFT-MD-Simulation. Es wurde gezeigt, wie sich das Ionfeature über die Berechnung und Kombination der einzelnen Bestandteile in Gl. (3.33) oder direkt

und ohne weitere Näherung (mit Ausnahme der Wahl des Austausch- und Korrelationsanteils) in der DFT bestimmen lässt (Kap. 2.4.4).

Für das Verständnis des Ionfeatures ist der Bereich für kleine  $k$ -Werte wesentlich, insbesondere im Grenzwert  $k \rightarrow 0$ . Dieser Bereich ist experimentell schwierig zugänglich. Er lässt sich für das Ionfeature unter Kenntnis der Grenzwerte des totalen Formfaktors  $N(k)$  und des Ion-Ion Strukturfaktors  $S_{ii}(k)$  bestimmen. Der totale Formfaktor ergibt, wie in Kap. 3.4.2 gezeigt, die Ladungszahl  $Z$  des Systems, während sich der Ion-Ion Strukturfaktor über die isotherme Kompressibilität (Gl. (3.34)) berechnen lässt. Das Ionfeature lässt sich damit zu  $S_{ee}^i(k \rightarrow 0) = ZS_{ii}(k \rightarrow 0)$  zusammenfassen.



## 4. Beryllium

Die Untersuchung von Beryllium im Bereich warmer dichter Materie ist wegen seiner technischen Anwendung von spezieller Bedeutung. Beryllium ist durch seine Eigenschaften (hohe Dichte, niedrige Opazität, hohe thermische Leitfähigkeit) ein Kandidat um als Ablatormaterial für Kapseln, die in der Trägheitsfusion eingesetzt werden [55; 162] zu dienen. Die optischen und thermischen Eigenschaften von Beryllium bestimmen dabei die Kompressibilität der Kapsel, die Laserabsorption und das Wachstum von möglichen Instabilitäten während der Kompression [163].

Im Jahr 2003 wurden erstmals Röntgen-Thomsonstreuexperimente an Beryllium durchgeführt, in welchen das Streuspektrum spektroskopisch aufgelöst werden konnte [45]. In diesem Experiment wurde der Omega-Laser in Rochester eingesetzt, einerseits als Pump-Laser, um ein Plasma mit Festkörperdichte zu erzeugen andererseits als Probe-Laser für das Streuexperiment. Weiterführende Experimente wurden 2007 durchgeführt [48] und erzeugten erstmals Plasmonen in warmer dichter Materie. An diesem Experiment wurde über den Abstand des Plasmonpeaks zum Rayleighpeak aus Gl. (3.29) die Dichte des Systems erhalten ( $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$ ), und über die detaillierte Balance (s. Kap. 3.3.2) die Temperatur zu 12 eV gewonnen. Ein weiteres Experiment wurde 2009 an Beryllium durchgeführt [53], in welchem Beryllium über eine Stoßwelle komprimiert wurde. In dem Experiment wird eine Dichte von  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$  und eine Temperatur von  $T = 13 \text{ eV}$  ermittelt.

Zu den beiden genannten Experimenten werden FT-DFT-MD-Simulationen angefertigt. Ziel ist es, den Strukturfaktor komplett aus einer *ab-initio*-Simulation zu beschreiben. Dabei liegt im ersten Teil der Fokus auf dem Elektronenfeature. Hierzu wird zuerst die elektrische Leitfähigkeit eingehend betrachtet, um aus dieser die dielektrische Funktion zu gewinnen. Diese lässt sich im Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) einsetzen, um den Elektron-Elektron Strukturfaktor zu erhalten. Diese Methode funktioniert aber nur für  $k = 0$ , daher wird anschließend eine Methode vorgestellt, wie der dynamische Elektron-Elektron Strukturfaktor aus einer FT-DFT-MD-Simulation gewonnen werden kann (Kap. 4.1.3), indem man den Mermin-Ansatz Gl. (3.21) mit einbezieht für beliebige  $k$ -Werte.

Im zweiten Teil soll das Ionfeature betrachtet werden. Dabei werden Ergebnisse für das Ionfeature und die einzelnen Bestandteile, der Ion-Ion Strukturfaktor und den Formfaktoren, vorgestellt. Diese Ergebnisse werden dabei mit anderen theoretischen und den experimentellen Ergebnissen verglichen. Zusätzlich werden verschiedene Gleichgewichtstemperaturen von  $T = 3, 6, 9 \text{ eV}$  betrachtet und eine Neubewertung

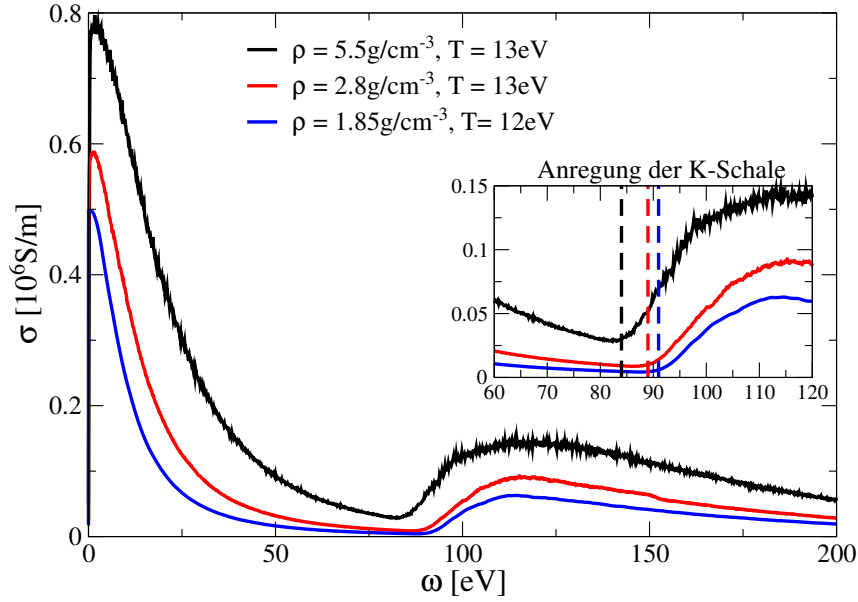


Abbildung 4.1.: Elektrische Leitfähigkeit für drei verschiedene Dichten. Es zeigt sich für eine höhere Kompression bei vergleichbarer Temperatur ein Anstieg in der elektrischen Leitfähigkeit. Im inneren Bild zeigen die senkrechten Linien die Anregung der K-Schale. Diese verschiebt sich von ungefähr 92 eV bei  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$  zu 84 eV bei  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$ , zudem ist ein Anstieg in der statischen Leitfähigkeit zu sehen, von  $0.5 \times 10^6 \text{ S/m}$  über  $0.6 \times 10^6 \text{ S/m}$  zu  $0.78 \times 10^6 \text{ S/m}$ .

der experimentellen Spektren vorgenommen. Zum Abschluss werden Nichtgleichgewichtseffekte, wie unterschiedliche Elektronen- und Ionentemperatur betrachtet.

## 4.1. Dynamischer Elektron-Elektron Strukturfaktor

### 4.1.1. Elektrische Leitfähigkeit

Ein erster Schritt, um das FDT mittels einer *ab-initio*-Simulation auszunutzen, ist die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit über die Kubo-Greenwood-Formel Gl. (2.33) [164]. Die FT-DFT-MD-Simulation erfolgt mit 64 Teilchen am Baldereschi-Mittelwert-Punkt mit einer „Cutoff-Energie“ von 1400 eV. Von dem konvergierten Lauf werden anschließend zu verschiedenen Zeitschritten die Ionenpositionen genommen und mit diesen erfolgt eine weitere DFT-Simulation, bei einem Monkhorst-Pack  $k$ -Punktsatz von  $3 \times 3 \times 3$ , wobei die Diagonalelemente der Kohn-Sham-Orbitale für die Gl. (2.33) berechnet werden.

In Abb. 4.1 ist die elektrische Leitfähigkeit zu drei verschiedenen Bedingungen dargestellt, einmal für  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$  und einer Temperatur von  $T = 12 \text{ eV}$  [48], im folgenden als u-Be bezeichnet, für unkomprimiertes Beryllium, dann für kom-



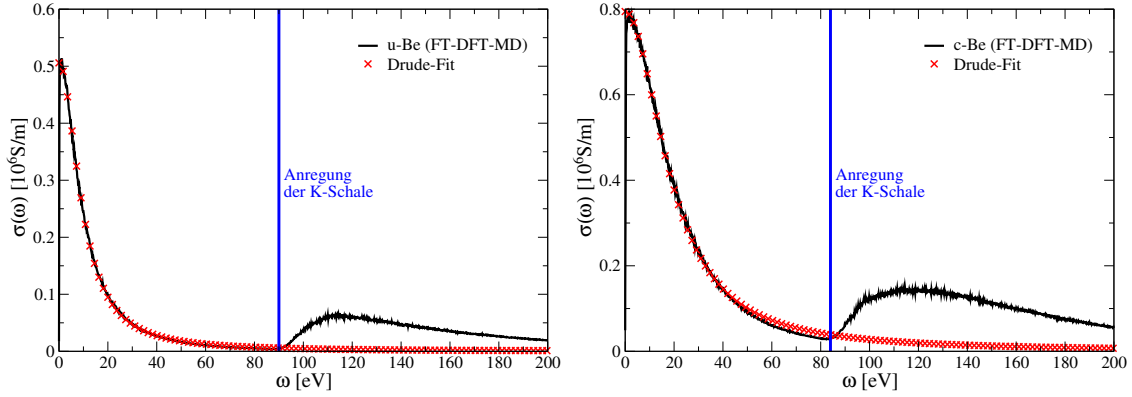


Abbildung 4.2.: Elektrische Leitfähigkeit bei  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$  und  $T = 12 \text{ eV}$  (u-Be, links) und bei  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$  und  $T = 13 \text{ eV}$  (c-Be, rechts). Die durchgezogene Linie zeigt die elektrische Leitfähigkeit aus der DFT, während die roten Kreuze den Drude-Fit beschreiben. Für u-Be zeigt sich bei einer Energie von 92 eV die Anregung der Elektronen in der K-Schale, für c-Be sieht man diese Anregung schon bei 84 eV.

primiertes Beryllium  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$  und einer Temperatur von  $T = 13 \text{ eV}$  [53], im folgenden als c-Be bezeichnet, und zum Vergleich eine Kurve für eine Dichte von  $\rho = 2.8 \text{ g/cm}^3$  und einer Temperatur von  $T = 13 \text{ eV}$ . Für alle 3 Bedingungen liegt hier ein Metall vor, was sich an den hohen Werten der statischen Leitfähigkeit  $\sigma_0$  mit  $0.5 - 0.78 \cdot 10^6 \text{ S/m}$  zeigt. Eine höhere Kompression bewirkt hierbei einen Anstieg der Leitfähigkeit. Die erhöhte Kompression führt zu einer größeren Ionisation, wodurch mehr Elektronen frei sind. Für alle drei Dichten zeigt sich bei Energien  $> 80 \text{ eV}$  ein erneuter Anstieg in der Leitfähigkeit. Die in der inneren Grafik eingezeichneten senkrechten Linien sind die Energien, die benötigt werden, um die Elektronen der K-Schalen anzuregen. Die erhöhte Kompression sorgt dafür, dass die Elektronen der K-Schale bei geringeren Energien angeregt werden können. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zwischenbandübergänge eher eintreten können. Die Verschiebung der Anregung der K-Schale durch Dichte- und Temperaturänderung lässt sich auch für die Diagnostik der Struktur verwenden. Dies erfolgt über die „x-ray absorption near-edge structure“ (XANES), wie sie in [165] beschrieben wird. In [166] wurde an Beryllium der umgekehrte Weg gegangen und das Verhalten der Leitfähigkeit bei einer Expansion untersucht. Hier zeigt sich bei steigender Expansion eine Verringerung der Leitfähigkeit bis zu einem nicht-metallischen Verhalten.

Die Ergebnisse für u-Be und c-Be werden in Abb. 4.2 mit dem Drude-Modell verglichen. Die roten Kreuze beschreiben den Drude-Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und wurden mit der Drude-Formel Gl. (3.32) berechnet. Es zeigt sich, dass die Drude-Formel den Verlauf der Leitfähigkeit sehr genau wiedergibt und erst an der Stelle, wo die K-Schale angeregt wird, abweicht. Dies liegt in dem Drude-Modell

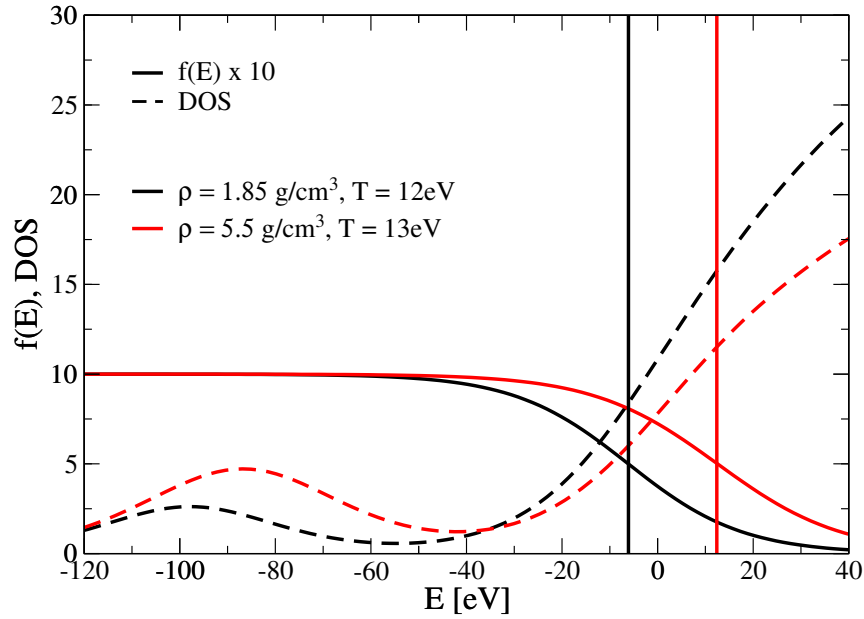


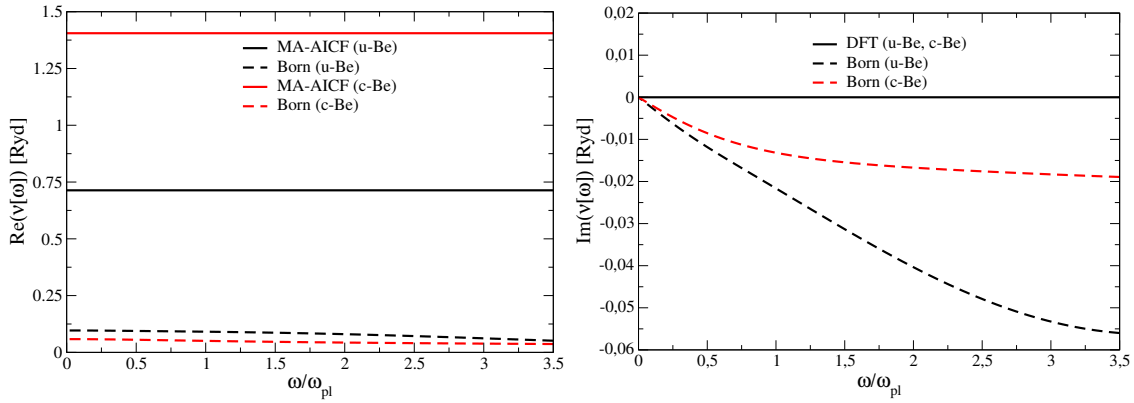
Abbildung 4.3.: Darstellung der Zustandsdichte und Fermifunktion für u-Be (schwarz) und c-Be (rot).

begründet, da in diesem Modell nur die äußeren/freien Elektronen in die Betrachtung mit einbezogen und somit die Kernelektronen nicht weiter betrachtet werden und keinen Einfluss auf das Ergebnis haben. Beim komprimierten Beryllium erfolgt die Anregung der K-Schale bei ungefähr 84 eV. Die im Vergleich zu u-Be geringere Energie für die Anregung der K-Schale resultiert aus der höheren Kompression. Dieses führt zu enger beieinander liegenden Energiebändern und somit wird der Energieaufwand für die Anregung geringer. In [167] wurde mittels eines Röntgen-Thomsonstreuexperimentes die K-Kante für polykristallines Beryllium bei 112 eV identifiziert. Dieser Wert weicht von den hier erhaltenen Werten ab, was einerseits an der Verschiebung der K-Kante durch die Temperatur und der Dichte liegt, gleichzeitig wird im hier verwendeten PBE-Funktional die Bandlücke unterschätzt. Durch die Nutzung eines HSE-Funktional lässt sich die Bandlücke genauer bestimmen.

Zusätzlich zur elektrischen Leitfähigkeit werden in Abb. 4.3 die Zustandsdichte und Fermifunktion betrachtet. Dabei ist die Fermifunktion für c-Be zu größeren Energien verschoben. Der Verlauf der beiden Fermifunktionen ist fast identisch, die höhere Temperatur bei c-Be macht den Kurvenverlauf minimal flacher. Für die Fermienergie ergibt sich durch die verschiedenen Dichten eine Verschiebung. An der Zustandsdichte zeigt sich, dass u-Be und c-Be unter den betrachteten Bedingungen metallisch sind. Die  $2s^2$ -Elektronen zeigen bei beiden Bedingungen eine verbreiterte Struktur, die für c-Be zu kleineren Energien verschoben ist, und beide haben einen kontinuierlichen Übergang in die  $1s^2$ -Elektronen.

Tabelle 4.1.: Auflistung der erhaltenen Plasmaparameter, die aus dem Drude-Fit 4.2 und aus den Experimenten [48; 53] erhalten wurden.

	u-Be	u-Be (Exp.)	c-Be	c-Be (Exp.)
$n_e$	$2.61 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$	$3.0 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$	$8.61 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$	$7.5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$
$Z$	2.105	2.3	2.21	2.0
$\sigma_0$	$0.5 \times 10^6 \text{ S/m}$	-	$0.78 \times 10^6 \text{ S/m}$	-
$\omega_{\text{pl}}$	18.97 eV	19.65 eV	33.48 eV	32.16 eV
$\Theta_e$	0.8	0.8	0.4	0.43
$\Gamma_e$	1.24	1.3	1.68	1.6
$\nu$	9.71 eV	-	19.81 eV	-


 Abbildung 4.4.: Dynamische Stoßfrequenz für u-Be (schwarz) und c-Be (rot) aus der DFT (durchgezogene Linie) sowie die Stoßfrequenz aus der Bornschen Näherung (gestrichelte Linie). Die Stoßfrequenz wird in Rydberg ( $1 \text{ Ryd} = 13.6 \text{ eV}$ ) dargestellt, und wird über die jeweilige Plasmafrequenz aufgetragen ( $\omega_{\text{pl}} = 18.97 \text{ eV}$  bei u-Be und  $\omega_{\text{pl}} = 33.48 \text{ eV}$  bei c-Be).

#### 4.1.2. Stoßfrequenz und die Dielektrische Funktion

Mit der Drude-Formel Gl. (3.32) lässt sich aus der Leitfähigkeit die Stoßfrequenz bestimmen. In dieser Stoßfrequenz sind die Wechselwirkungs- und Korrelationseffekte aus den DFT-Rechnungen effektiv enthalten. Aus dem Drude-Modell lässt sich neben der Stoßfrequenz auch die Plasmafrequenz und darüber nach Gl. (1.4) die Elektronendichte berechnen. In Tabelle 4.1 sind die genannten Größen und zusätzlich der Ionisationsgrad, der Kopplungs- und der Entartungsparameter aufgeführt. Sie werden mit den Ergebnissen, die sich aus den Experimenten [48; 53] ergeben, verglichen.

Weiterführend soll die erhaltene Stoßfrequenz mit der aus der Bornschen Näherung erster Ordnung (Gl. (3.24)) berechneten Stoßfrequenz in Abb. 4.4 verglichen werden. Beim Vergleich der Resultate von u-Be und c-Be wird ersichtlich, dass die

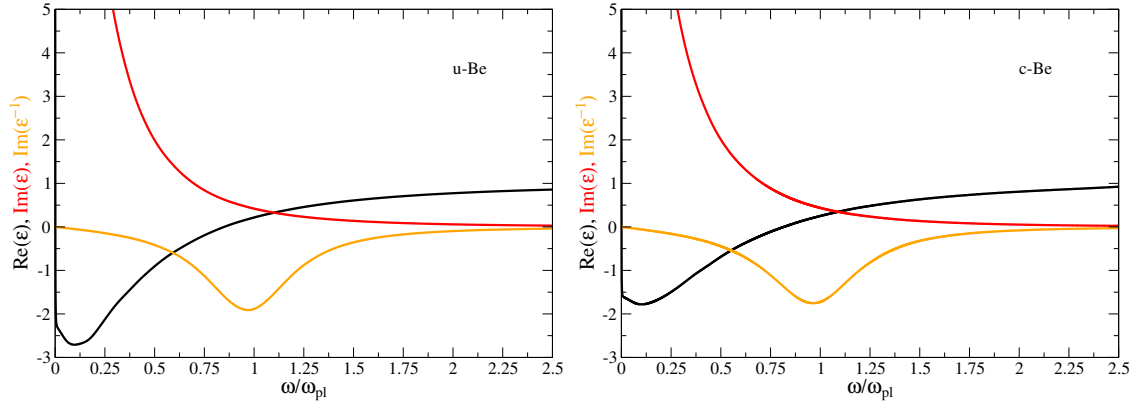


Abbildung 4.5.: Dielektrische Funktion (linkes Bild für u-Be und rechtes Bild für c-Be), die aus der DFT über die elektrische Leitfähigkeit aus Abb. 4.2 gewonnen wird.

stärkeren Korrelationen, die mit der Kompression des Materials einhergehen, zu einer höheren Stoßfrequenz führen. Mit Hilfe des Drude-Modells wird nur der Realteil der Stoßfrequenz erhalten. Die durch die größere Kompression verursachten stärkeren Korrelationen in c-Be sind im Realteil der Stoßfrequenz anhand des doppelten Wertes im Vergleich zu u-Be abzulesen. Hier zeigt sich, dass die Werte um einen Faktor 7 für u-Be und einen Faktor 23 für c-Be höher liegen als die Werte aus der Bornsche Näherung. Der Realteil der Stoßfrequenz beschreibt dabei auch die Absorption des Plasmas [19]. Das heißt, dass die DFT-Stoßfrequenzen für eine größere Absorption im Plasma sorgen und damit zu einer Verbreiterung des Plasmonpeaks.

Aus der elektrischen Leitfähigkeit in Abb. 4.2 lässt sich über die Relationen Gl. (2.36) die dielektrische Funktion bestimmen. Die aus der DFT erhaltenen dielektrischen Funktionen sind in Abb. 4.5 dargestellt. Für den Imaginärteil zeigt sich für u-Be und c-Be ein identischer Verlauf. Die erhöhte Kompression von c-Be zeigt sich im Realteil durch einen geringeren Wert der dielektrischen Funktionen und eine minimale Verschiebung zu kleineren Frequenzen. Eine Verschiebung ist in Abb. 4.8 auch am Plasmonpeak im Strukturfaktor für c-Be zu erkennen.

Die aus der DFT erhaltene dielektrische Funktion gilt nur im Limes  $k \rightarrow 0$ , beinhaltet aber Korrelationen für alle  $\omega$ . Um diese Problematik zu umgehen, werden die hier berechneten und gezeigten Stoßfrequenzen (Abb. 4.4) in den Mermin-Ansatz (Gl. (3.21)) eingesetzt, um auf diese Weise Ergebnisse auch für endliche  $k$ -Werte zu erhalten. In Kap. 3.3.3 wurde diese Methode als Mermin-Näherung mit *ab-initio*-Stoßfrequenz vorgestellt oder in Kurzform MA-AICF. Im folgenden wird die dielektrische Funktion für drei ausgewählte Streuwinkel  $\theta$  bzw.  $k$ -Punkte berechnet, siehe Gl. (3.2), und die BMA mit Lokalfeldkorrekturen (BMA-LFC) mit der MA-AICF einmal im statischen Fall und im dynamischen Fall verglichen. Für die Lokalfeldkorrekturen, vgl. Gl. (3.18), wurde die Methode von Ichimaru und Utsumi [140]

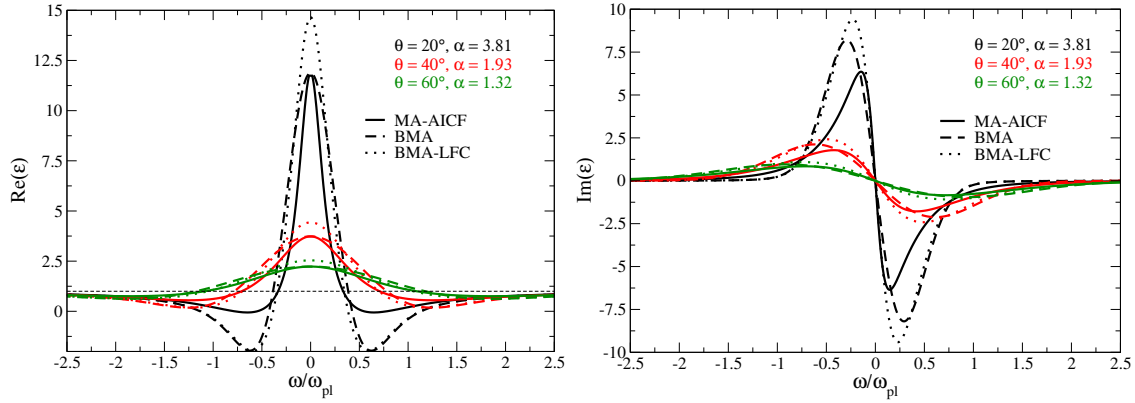


Abbildung 4.6.: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Plasmafrequenz von u-Be für drei Streuwinkel  $20^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $60^\circ$ .

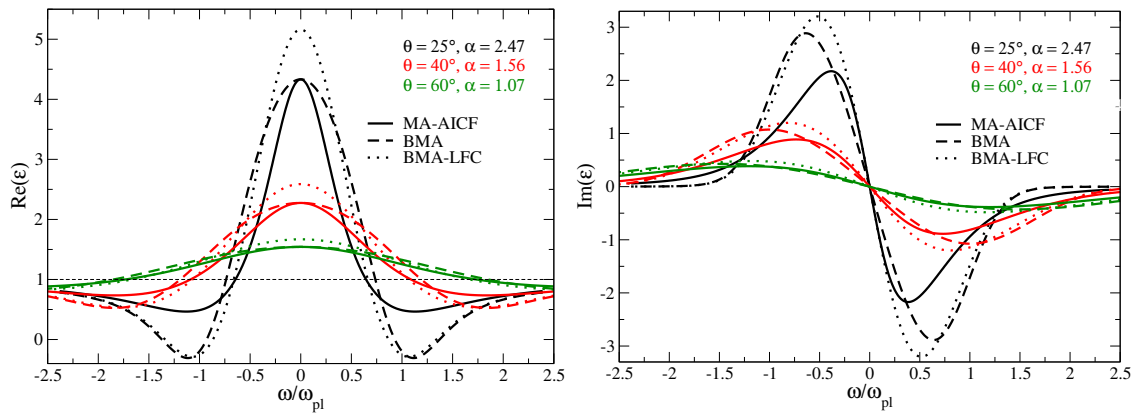


Abbildung 4.7.: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Plasmafrequenz von c-Be für drei Streuwinkel  $25^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $60^\circ$ .

verwendet.

In den Abbildungen 4.6 und 4.7 sehen wir die Ergebnisse für u-Be bzw. c-Be für drei Streuwinkel  $\theta = 20^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $60^\circ$ , bei einer Probenwellenlänge von  $\lambda = 0.42$  nm für u-Be und  $\lambda = 0.2$  nm für c-Be. Zusätzlich sind die Streuparameter für die jeweiligen Winkel angegeben. Für kleine Streuwinkel  $< 20^\circ$  zeigen sich größere Unterschiede zwischen den betrachteten Methoden. Gleichzeitig zeigt der Wert des Streuparameters, dass hier kollektive Streuung vorliegt. Nur für u-Be ist bei einem kleinen Streuwinkel ein Minimum mit einem negativen Wert zu beobachten, für alle anderen Winkel sind die Minima schwächer ausgeprägt und zu höheren Frequenzen verschoben. Zudem zeigt sich für die BMA-LFC im Vergleich zur MA-AICF ein stärker ausgeprägtes Maximum und eine größere Frequenz für das Minimum mit einer größeren Breite der Maxima bzw. Minima. Diese verschiedene Struktur lässt sich auf die höhere Stoßfrequenz in der MA-AICF zurückführen und repräsentiert die Korrelationseffekte. Der gleiche Effekt, eine Verbreiterung der Struktur, lässt

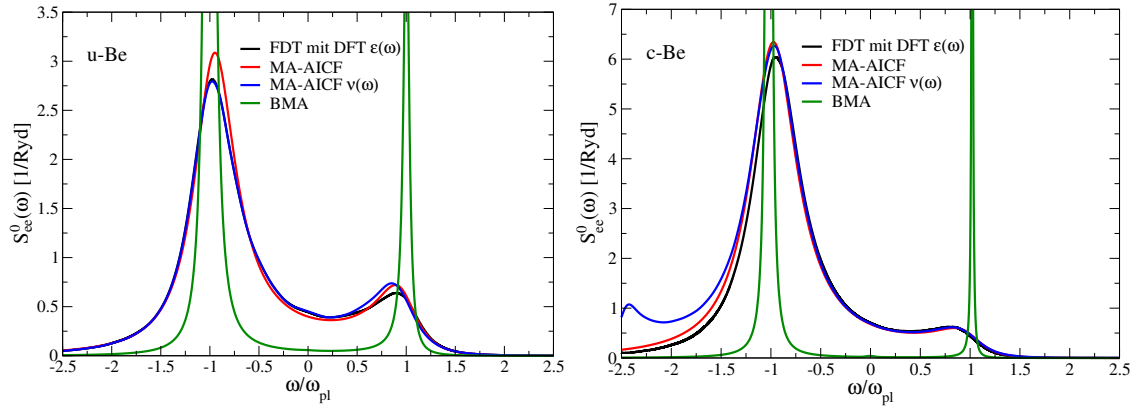


Abbildung 4.8.: Dynamischer Strukturfaktor, erhalten aus dem FDT Gl. (3.10) für u-Be (linkes Bild) und c-Be (rechtes Bild) im langwelligen Limes  $k \rightarrow 0$ . Unter Ausnutzung der dielektrischen Funktion aus der DFT (schwarz), über MA-AICF (rot) und MA-AICF mit dynamischer Stoßfrequenz (blau), und mit der BMA (grün).

sich auch schon für die RPA im Vergleich zur BMA bei der Berechnung des FDT feststellen [144].

### 4.1.3. Dynamischer Strukturfaktor der freien Elektronen

$$S_{ee}^0(k, \omega)$$

**Dynamischer Strukturfaktor der freien Elektronen  $S_{ee}^0(k, \omega)$  im Limes  $k \rightarrow 0$**

Als erstes wird der dynamische Strukturfaktor der freien Elektronen  $S_{ee}^0(k, \omega)$  im Limes  $k \rightarrow 0$  betrachtet. In Kap. 3.3.3 wurden die Berechnungsmethoden für  $S_{ee}^0(k, \omega)$  vorgestellt. Hier werden nun die Ergebnisse für u-Be und c-Be in Abb. 4.8 vorgestellt. Diese Methoden behandeln die  $k$ -Abhängigkeit der dielektrischen Funktion über den Mermin-Ansatz Gl. (3.21), während die Stoßfrequenz einmal über die Störungstheorie einfließt (BMA) Gl. (3.24) und über die *ab-initio*-Simulation erhalten wird (MA-AICF). Die MA-AICF wurde mit zwei verschiedene Stoßfrequenzen angewandt, einmal mit der statischen Stoßfrequenz, die aus Gl. (3.32) erhalten wird und der dynamischen Stoßfrequenz, die über Gl. (2.43) bestimmt wird.

Generell sind die Plasmonmaxima bei der BMA zu höheren Frequenzen verschoben und schmäler im Vergleich zu den anderen Resultaten. Die Verbreiterung der DFT Resultate im Vergleich zur BMA lässt sich durch die Breite der inversen dielektrischen Funktion erklären. Die inverse dielektrische Funktion ist für die MA-AICF im Vergleich zur BMA stark verbreitert. Vergleicht man die Resultate der dielektrischen Funktion aus der DFT mit der MA-AICF, zeigt sich für die Maxima eine fast identische Funktion, MA-AICF zeigt jedoch ein etwas ausgeprägteres Maximum. Bei c-Be, im rechten Bild, zeigt sich eine etwas größere Plasmonverbreiterung im Vergleich zu u-Be. Dies liegt in der höheren Kompression und der dadurch bedingten

höheren Stoßfrequenz begründet. Auch zeigt das Plasmonmaxima der MA-AICF eine größere Abweichung zur BMA. Die MA-AICF mit dynamischer Stoßfrequenz zeigt für c-Be beim ca. 2.4-fachen der Plasmafrequenz ein weiteres Maximum. Durch die erhöhte Kompression werden hier die stark gebundenen Elektronen mit angeregt. Dieses Verhalten wird detaillierter in Kap. 4.1.3 erklärt. Es zeigt sich, bis auf die Abweichung bei größeren Plasmafrequenzen, für die statische und dynamische Stoßfrequenz, ein ähnliches Verhalten.

Für die Berechnung des dynamischen Strukturfaktors der freien Elektronen ergeben die Berechnung über eine DFT dielektrische Funktion und über die MA-AICF nahezu identische Ergebnisse, was als Anlass genommen wird, die  $k$ -Abhängigkeit der dielektrischen Funktion über den Mermin-Ansatz zu verwenden. Für beide Berechnungen ergeben sich Abweichungen von der BMA. Obwohl in der BMA die  $k$ -Abhängigkeit auch über den Mermin-Ansatz berücksichtigt wird, wird die Stoßfrequenz in der ersten Bornschen Näherung berechnet.

### **Dynamischer Strukturfaktor $S_{ee}^0(k, \omega)$ der freien Elektronen für endliche $k$ -Werte**

In Abb. 4.9 sind die Strukturfaktoren zu 4 verschiedenen Winkeln für u-Be und für c-Be dargestellt. Zu den Winkeln ist auch der entsprechende Streuparameter angegeben. So ergibt sich bei den hier betrachteten Winkeln bei  $\theta = 90^\circ$  kollektive Streuung.

Zur besseren Übersicht wird für die folgenden Resultate jeweils das linke Maxima des Strukturfaktors betrachtet. Es zeigt sich eine starke Verbreiterung der Plasmonmaxima der MA-AICF im Vergleich zur BMA, bei der BMA ergibt sich eine auffällige Verbreiterung erst bei Winkeln  $\theta > 20^\circ$ . Die BMA und die BMA-LFC sind bei Winkeln  $\theta < 40^\circ$  nahezu identisch, erst bei größeren Streuwinkeln. Im schwach kollektiven Bereich  $\alpha \approx 1$  bzw. nicht-kollektiven Bereich, zeigt sich zwischen der BMA und der BMA-LFC eine signifikante Abweichung. So haben die BMA-LFC und die MA-AICF bei  $\theta = 90^\circ$  ungefähr den gleichen Wert für das Plasmonmaximum, sobald der Einfluss der Streuung an einzelnen Elektronen größer wird, also auch kurzreichweitige Effekte einen größeren Einfluss haben.

Werden die BMA mit der MA-AICF verglichen, sieht man für alle Winkel eine Verschiebung der MA-AICF zu kleineren Frequenzen. Das lässt sich mit dem Unterschied der hier betrachteten BMA und FT-DFT-MD-Simulation erklären. In der DFT werden Austausch- und Korrelationseffekte über das verwendete xc-Funktional mitgeführt, Stöße werden in der BMA in erster Ordnung Störungstheorie berechnet und über die LFC werden kurzreichweitige Effekte hinzugefügt.

Für u-Be liegt das Plasmon für die MA-AICF im Vergleich zum experimentellen Resultat und auch zur BMA bei kleineren Frequenzen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Plasmondispersionsrelation, wie sie von dem Mermin-Ansatz prognostiziert wird auf der RPA aufbaut welche stoßfreie Plasmen annimmt, s. Gl. (3.21).

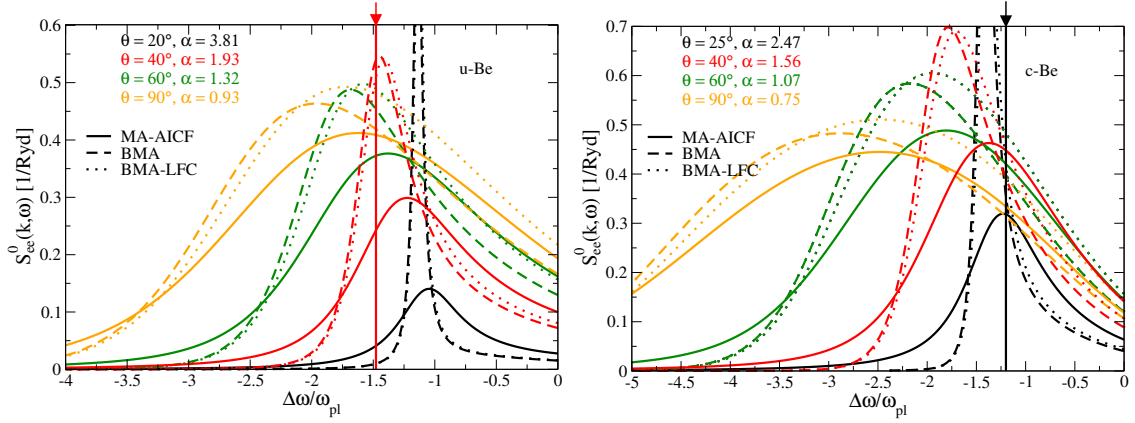


Abbildung 4.9.: Dynamischer Strukturfaktor für verschiedene Streuwinkel. Es werden hierbei die MA-AICF und BMA mit LFC verglichen. Der Pfeil und die dazugehörige senkrechte Linie markieren die Stelle des Plasmonmaximums aus den Experimenten, für u-Be bei  $40^\circ$  [48] und für c-Be bei  $25^\circ$  [53].

### Dynamischer Strukturfaktor $S_{ee}^0(k, \omega)$ der freien Elektronen mit dynamischer Stoßfrequenz

Für die bisher gezeigten Ergebnisse des Strukturfaktors wurde aus der DFT nur die statische Stoßfrequenz verwendet, welche durch einen Fit an die elektrische Leitfähigkeit Abb. 4.2 aus dem Drude-Modell erhalten wird. Um über den statischen Fall hinauszugehen und die Stoßfrequenz dynamisch zu betrachten, wird die Drude-Formel Gl. (2.41) komplex betrachtet.

Aus der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich über Gl. (2.43) die dynamische Stoßfrequenz. Die so erhaltenen Stoßfrequenzen sind in Abb. 4.10 für u-Be und c-Be dargestellt. Es zeigt sich beim 4.5-fachen der Plasmafrequenz für u-Be bzw. beim 2.6-fachen für c-Be ein starker Anstieg im Realteil bzw. ein Abfall im Imaginärteil der Stoßfrequenz. Der Anstieg bzw. Abfall ist auf die Anregung der K-Schale in Beryllium zurückzuführen.

Für u-Be ist der Verlauf der dielektrischen Funktion mit der dynamischen Stoßfrequenz nahezu identisch mit dem Verlauf bei einer statischen Stoßfrequenz (Abb. 4.11). Erst bei großen Frequenzen, in etwa dem 2.3-fachen der Plasmafrequenz zeigt sich eine Abweichung in der dielektrischen Funktion. Dieser Wert entspricht der Anregung der Elektronen in der K-Schale. Bei c-Be zeigt sich der Einfluss der dynamischen Stoßfrequenz schon früher, siehe Abb. 4.12, die Abweichung ist in der dielektrischen Funktion schon bei etwa dem 1.6-fachen der Plasmafrequenz zu finden und das Maximum zeigt sich in der dielektrischen Funktion beim 2.6-fachen der Plasmafrequenz. Die durch die erhöhte Kompression bedingte größere Plasmafrequenz führt zu einer Überlagerung der Kernelektronen mit den Plasmon, wie in Abb. 4.13 für c-Be beim Strukturfaktor zu sehen ist.



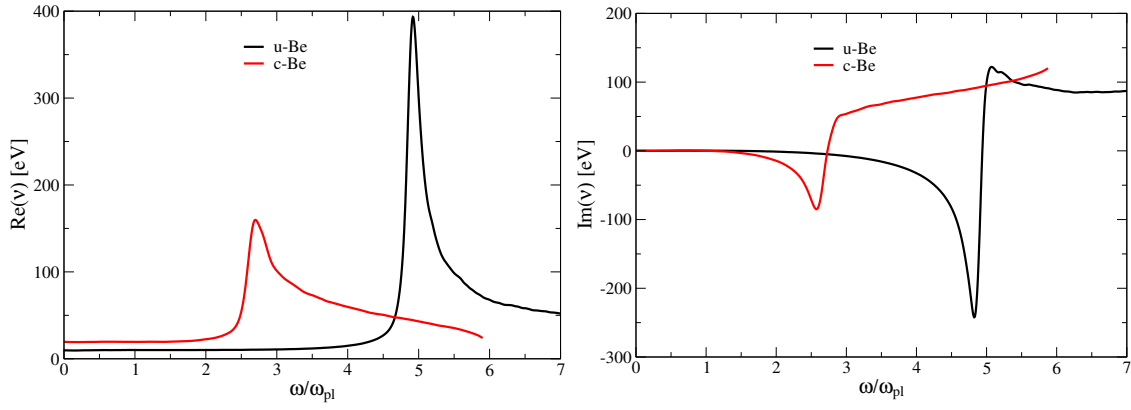


Abbildung 4.10.: Real- und Imaginärteil der dynamischen Stoßfrequenz berechnet aus der elektrischen Leitfähigkeit in Abb. 4.2 für u-Be (schwarz) und c-Be (rot).

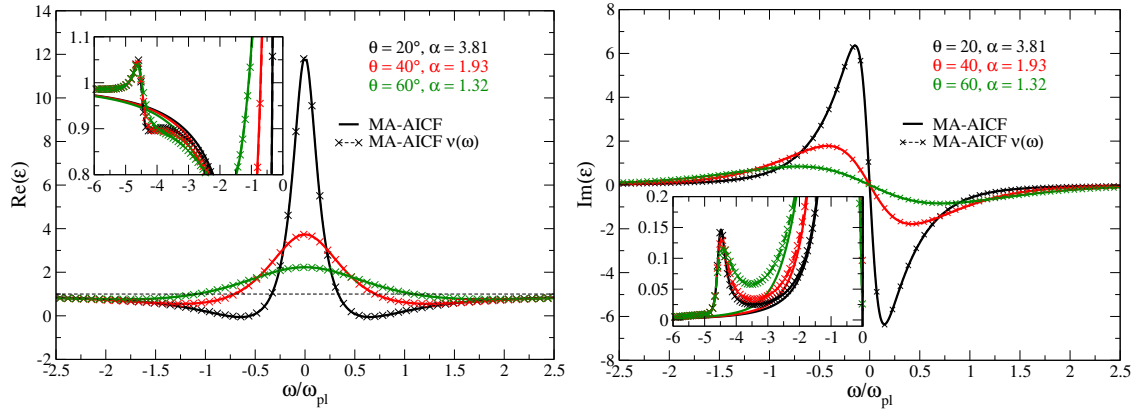


Abbildung 4.11.: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Plasmafrequenz von u-Be für drei Streuwinkel 20°, 40° und 60°.

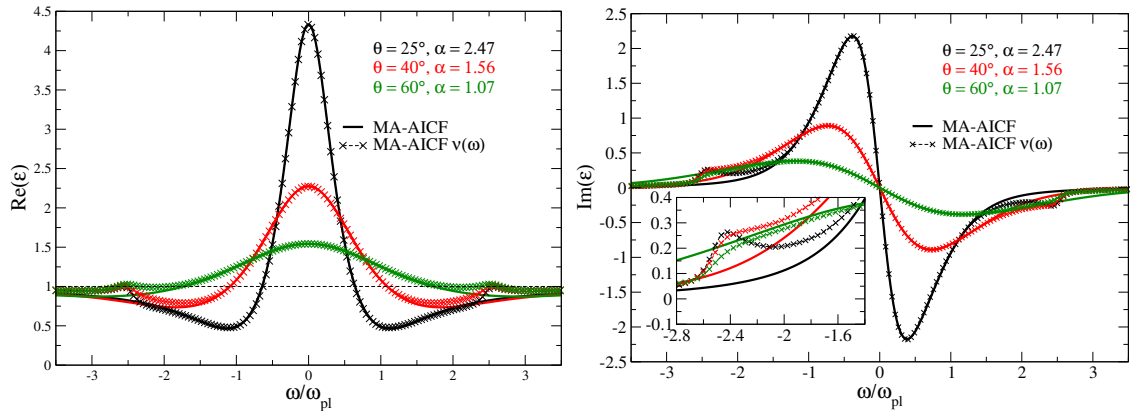


Abbildung 4.12.: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Plasmafrequenz von c-Be für drei Streuwinkel 25°, 40° und 60°.

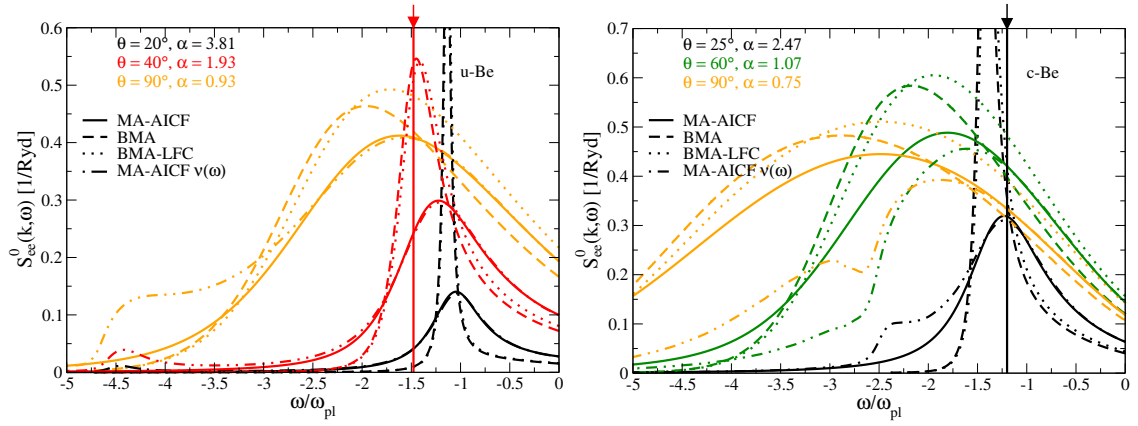


Abbildung 4.13.: Dynamischer Strukturfaktor für verschiedene Streuwinkel. Es werden hierbei die MA-AICF und BMA mit LFC verglichen. Der Pfeil und die dazugehörige senkrechte Linie markieren die Stelle des Plasmonmaxima aus den Experimenten, für u-Be bei  $40^\circ$  [48] und für c-Be bei  $25^\circ$  [53].

Der resultierende Strukturfaktor mit einer dynamischen Stoßfrequenz ist in Abb. 4.13 zu sehen und mit MA-AICF  $\nu(\omega)$  bezeichnet. Es zeigt sich für kleine Energien um den Plasmonpeak ein gleicher Verlauf für die dynamische und die statische Stoßfrequenz. Ab ungefähr dem 2.3- bzw. 2.8-fachen der Plasmafrequenz weichen die Kurven voneinander ab, resultierend in einen Maxima für alle Winkel bei dem 4.5-fachen der Plasmafrequenz, welches ungefähr 84 eV entspricht. Diese Energie entspricht wieder der Anregung der K-Schale, wie in Abb. 4.2 zu sehen ist. Für u-Be zeigt der Übergang von gebundenen zu freien Elektronen keinen Einfluss auf das Plasmon. Die Übergänge von gebunden zu frei wird in der Chihara-Formel mit Hilfe eines zusätzlichen Terms beschrieben, vgl. Gl. (1.12). Hier zeigt sich dieser Beitrag bereits in dem dynamischen Strukturfaktor der freien Elektronen, da in der DFT die gebundenen und freien Elektronen beschrieben werden.

## 4.2. Das Ionfeature und seine Bestandteile

In diesem Abschnitt wird das Ionfeature zu den Experimenten [48; 53] betrachtet. Dabei werden die experimentellen Streuspektren betrachtet und mit einem alternativen Fit ausgewertet [168]. Zusätzlich wird der Einfluss von Nichtgleichgewichtseffekten diskutiert.

### 4.2.1. Ergebnisse des Ion- und Elektron-Ion Strukturfaktors

#### Der statische Ion-Ion Strukturfaktor $S_{ii}(k)$

Als erstes wird die Ion-Ion Paarverteilungsfunktion  $g_{ii}(r)$  für u-Be und c-Be betrachtet, wie sie in Gl. (2.31) vorgestellt wurde. Hierfür wurden Simulationen mit 256

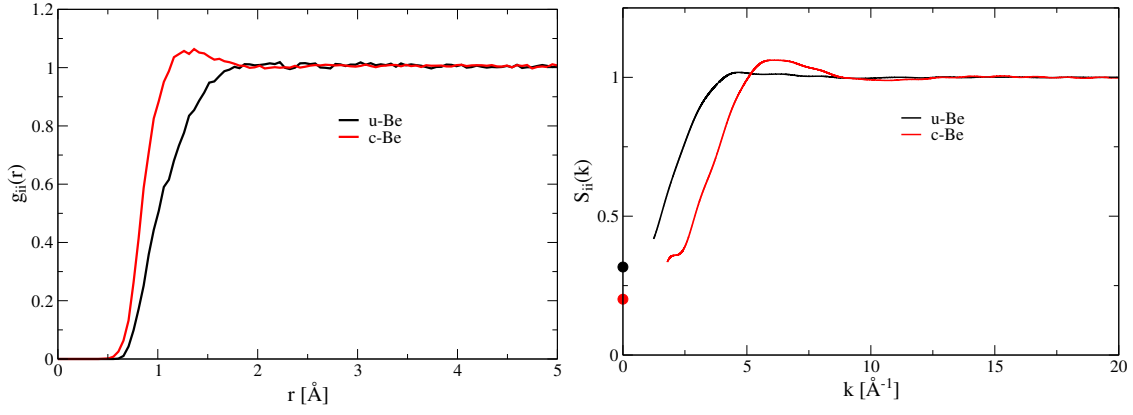


Abbildung 4.14.: Ion-Ion Paarverteilungsfunktion (linkes Bild) und der Ion-Ion Strukturfaktor (rechtes Bild) für u-Be und c-Be. Durch die Fouriertransformation zeigt sich bei kleinen  $k$ -Werten eine stärkere Fluktuation, siehe hierfür Kap. 3.4.1, das erklärt auch den kleinen Haken bei  $k = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  bei c-Be. Die Punkte wurden über die isotherme Kompressibilität Gl. (3.34) berechnet.

Teilchen am Baldereschi-Mittelwert-Punkt mit einer „Cutoff-Energie“ von 1400 eV und einer Simulationsdauer von 2 ps durchgeführt. Aus der Paarverteilungsfunktion lässt sich der statische Ion-Ion Strukturfaktor  $S_{ii}(k)$  über die Fouriertransformation berechnen. Diese beiden Funktionen sind in Abb. 4.14 dargestellt. Es zeigt sich, dass die höhere Kompression in ein ausgeprägteres erstes Maximum in der Paarverteilungsfunktion resultiert, welches bei kleineren Abständen auftritt. Beim unkomprimierten Beryllium (u-Be) zeigt sich nur ein schwach ausgeprägtes Maximum bei  $2.3 \text{ \AA}$ . Im rechten Bild sieht man den statischen Ion-Ion Strukturfaktor, die Werte bei  $k \rightarrow 0$  wurden über die isotherme Kompression Gl. (3.34) berechnet. Eine erhöhte Dichte resultiert in ein größeres Maximum, welches zu größeren Wellenvektoren verschoben ist. Aufgrund der finiten Simulationsboxlänge lässt sich der Strukturfaktor nicht für beliebig kleine  $k$ -Werte berechnen. Aber mit den Werten bei  $k \rightarrow 0$  zeigt sich, dass der Trend des Strukturfaktors mit den aus der isothermen Kompressibilität ermittelten übereinstimmt.

Nachdem der Ion-Ion Strukturfaktor über Fouriertransformation der Paarverteilungsfunktion erhalten wurde, wird das Resultat im folgenden mit solchen aus verschiedenen Methoden zu c-Be verglichen. Hierfür wird in Abb. 4.15 der Ion-Ion Strukturfaktor aus der Dichtekorrelation, mit dem über eine "hypernetted chain-(HNC)- und "classical-map hypernetted chain (CHNC)-Methode [169] und dem Strukturfaktor aus dem „average-atom“- (AA)-Modell [170] verglichen. Für große Wellenvektoren  $k > 6 \text{ \AA}^{-1}$  zeigen alle Methoden den gleichen Verlauf gegen  $S(k) \approx 1$ . Für kleinere  $k$ -Werte zeigen die HNC und CHNC Methoden eine stärkere Korrelation und gleichzeitig auch einen stärkeren Abfall. Die Berechnungen über die AA-Methode und über die DFT zeigen vergleichbare Verläufe, der erst ab ungefähr

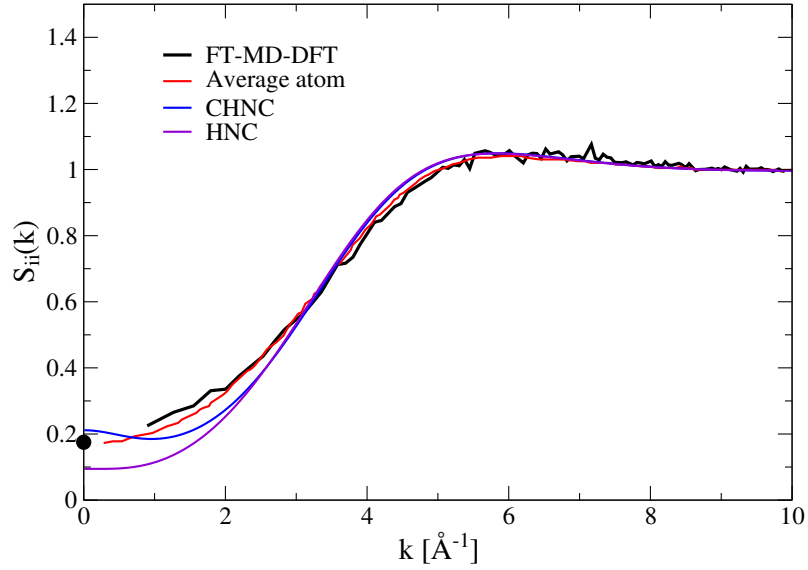


Abbildung 4.15.: Ion-Ion Strukturfaktor bei  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$  und  $T = 13 \text{ eV}$  (c-Be) für Berechnung mittels einer DFT (schwarz), einer CHNC- (blau) und HNC-Methode (lila) [169] und über die AA-Methode (rot) [170]. Der schwarze Punkt wurde über die isotherme Kompressibilität bestimmt.

$k = 2 \text{ \AA}^{-1}$  Abweichungen zeigt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Verlauf des Ionenstrukturfaktors von allen Methoden für große  $k$ -Werte gleich wiedergegeben wird. Für kleine  $k$ -Werte ergibt sich leicht verschiedene Verläufe. Das Ergebnis für  $k \rightarrow 0$  nur von der DFT und dem CHNC Resultat erreicht wird.

Um den Einfluss der Temperatur auf den Ion-Ion Strukturfaktor festzustellen, wurden weitere Simulationen zu u-Be und c-Be, bei gleicher Dichte aber verschiedenen Ionentemperaturen von  $T = 3, 6, 9 \text{ eV}$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.16 dargestellt. Die Verläufe bei  $k \rightarrow 0$  zeigen für u-Be und c-Be einen kleinen Anstieg in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Verhalten ist bei allen Kurven gleich. Die nehmen nehmen dabei mit steigender Temperatur ab. Erst bei geringeren Temperaturen, hier  $T = 3 \text{ eV}$ , zeigt sich ein anderes Verhalten. Es gibt ein stärker ausgeprägtes Maximum bei  $k = 4 \text{ \AA}^{-1}$ . Durch die geringere Temperatur sind die Teilchen stärker korreliert, bei höheren Temperaturen sind auf Grund der geringen Dichte von  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$  die Teilchen weniger korreliert.

Auf Grund der höheren Kompression von  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$  ergibt sich für c-Be bei allen betrachteten Temperaturen eine ausgeprägtere Struktur, auch bei größeren Abständen besitzen die Teilchen noch eine Fernwirkung. Bei  $T = 3 \text{ eV}$  ergibt sich auch hier das am stärksten korrelierte System. Vergleicht man die Werte für  $k \rightarrow 0$  von u-Be und c-Be, zeigt sich der Einfluss durch die größere Kompression auch in den Werten. Für eine bessere Übersicht sind die Werte von  $S_{ii}(k \rightarrow 0)$ ,  $S_{ei}(k \rightarrow 0)$  und  $S_{ee}^i(k \rightarrow 0)$  und die betreffenden isothermen Kompressibilitäten in Tab. 4.2 für

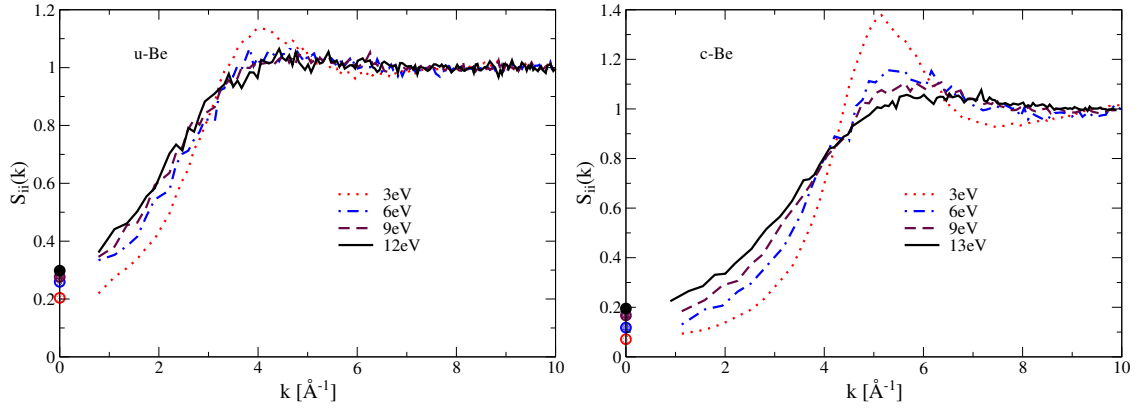


Abbildung 4.16.: Ion-Ion Strukturfaktor für u-Be (linkes Bild) und c-Be (rechtes Bild) für vier verschiedene Temperaturen,  $T = 3 \text{ eV}$  (rote Punkte),  $T = 6 \text{ eV}$  (blaue Punkt-Striche),  $T = 9 \text{ eV}$  (braune Striche) und  $T = 12$  bzw.  $T = 13 \text{ eV}$  (schwarz). Die Punkte wurden über die isotherme Kompressibilität berechnet.

Tabelle 4.2.: Ergebnisse für die isotherme Kompressibilität, die statischen Strukturfaktoren  $S_{ii}$ ,  $S_{ei}$ ,  $S_{ei}^f$  und das Ionfeature  $S_{ee}^i$ . Der Zusammenhang zwischen den Größen ergibt sich aus Gl. (3.35), und für das Ionfeature gilt die Beziehung  $S_{ee}^i(k \rightarrow 0) = S_{ii}(k \rightarrow 0)|N(k \rightarrow 0)|^2$ , mit  $N(k \rightarrow 0) = Z = 4$  für Beryllium und  $Z_f = 2$  statt  $Z$  für  $S_{ei}^f$ .

	$T/\text{eV}$	$\kappa_T/10^{-5} \text{ kbar}^{-1}$	$\kappa_0/10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$	$S_{ii}$	$S_{ei}$	$S_{ei}^f$	$S_{ee}^i$
u-Be	3	36.314	17.8	0.204	0.404	-	3.264
	6	23.08	8.901	0.2593	0.5186	-	4.1488
	9	16.404	5.934	0.2764	0.5528	-	4.4224
	12	13.28	4.25	0.298	0.596	0.422	4.768
c-Be	3	4.2323	5.988	0.071	0.142	-	1.136
	6	3.5457	2.999	0.118	0.236	-	1.888
	9	3.336	1.996	0.167	0.334	-	2.672
	13	2.626	1.497	0.175	0.35	0.248	2.8

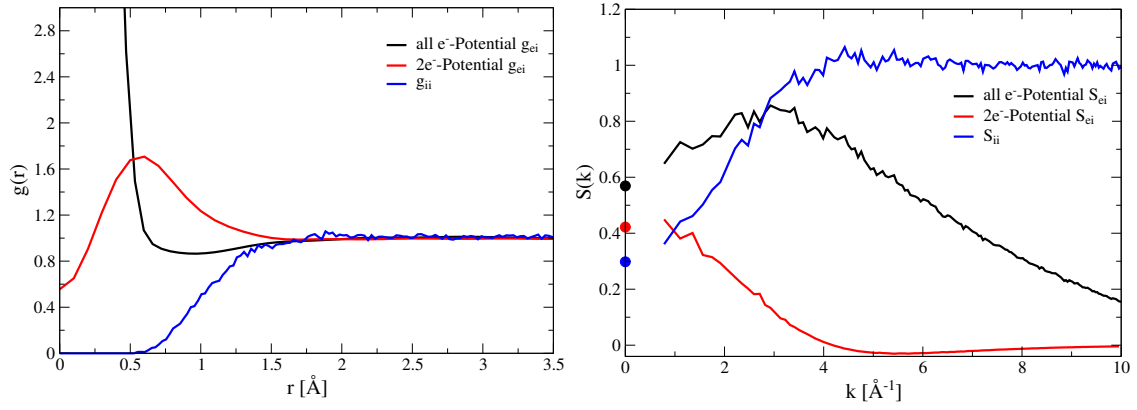


Abbildung 4.17.: Elektron-Ion Paarverteilungsfunktion (links) und Ion-Ion Paarverteilungsfunktion (rechts) für zwei verschiedene Potentiale sowie die entsprechenden Strukturfaktoren für u-Be.

u-Be und c-Be aufgelistet. Die isotherme Kompressibilität wurde nach Gl. (3.34) mit  $n_i = 1.235 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  für u-Be und  $n_i = 3.672 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  für c-Be berechnet.

#### Der statische Elektron-Ion Strukturfaktor $S_{ei}(k)$

Als nächstes wird der Elektron-Ion Strukturfaktor  $S_{ei}(k)$  und  $S_{ei}^f(k)$  der freien Elektronen untersucht. Dabei erfolgt eine Gegenüberstellung von zwei Potentialen für seine Berechnung. Es wird einmal das all e<sup>-</sup>-Potential verwendet, in welchem alle 4 Elektronen gleichwertig behandelt werden, und zum anderen wird ein 2e<sup>-</sup>-Potential verwendet in welchem nur die 2 äußeren Elektronen in der DFT berücksichtigt werden. In Abb. 2.3 wurde der Einfluss des verwendeten Potentials auf die Paarverteilungsfunktion präsentiert. Hier sollen die Ergebnisse für u-Be und c-Be gezeigt werden und deren Einfluss auf den Elektron-Ion Strukturfaktor. Die resultierenden Kurven für u-Be und c-Be sind in Abb. 4.17 und Abb. 4.18 zu sehen.

Um die Bedeutung von  $S_{ei}(k)$  richtig zu verstehen, wird die Paarverteilungsfunktion und der Strukturfaktor für das Elektronen- und Ionensystem zusammen mit dem Ionensystem betrachtet. Bei der Betrachtung von  $g_{ii}$  zusammen mit  $g_{ei}^f$ , im linken Bild von Abb. 4.17 und Abb. 4.18, ergibt sich die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen bei 0.57 Å für u-Be bzw. bei 0.59 Å für c-Be, dies liegt zwischen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von zwei Ionen. Das schwache Maximum der Ionen liegt für u-Be bei  $\approx 1.7$  Å, während sich für c-Be ein klares Maximum bei 1.2 Å erkennen lässt. Die höhere Dichte sorgt für ein ausgeprägteres Maximum, dass durch die stärkeren Korrelationen zu kleineren Abständen verschoben ist. Beim Vergleich von  $g_{ei}^f$  mit  $g_{ii}(r)$  zeigt sich ein Ladungsminimum in der Nähe des zentralen Ions. Die freien Elektronen sammeln sich zwischen den Ionen. Werden alle Elektronen separat behandelt, ergibt sich für  $g_{ei}(r)$  das Maximum bei  $r \rightarrow 0$ , da hier die 1s-Elektronen nahe am Kern dominieren.

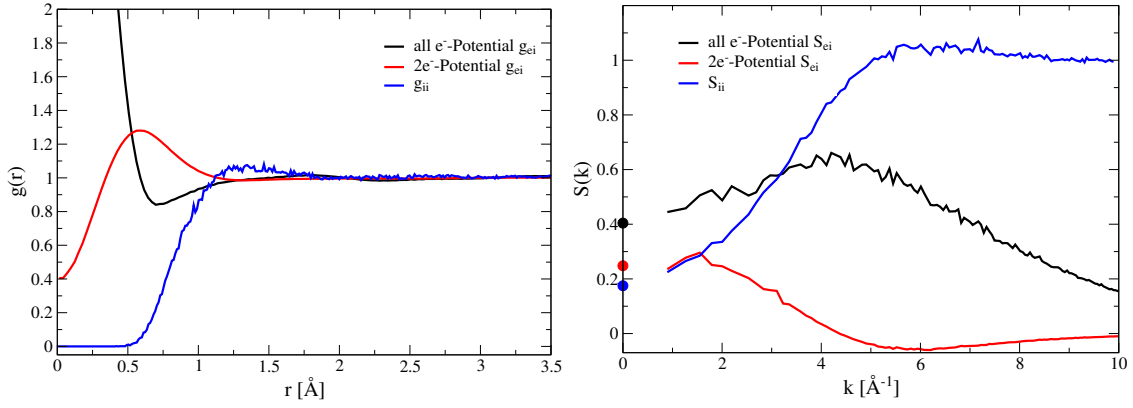


Abbildung 4.18.: Vergleich der Paarverteilungsfunktionen (links) und der Struktur-faktoren (rechts) für c-Be.

Im rechten Bild sind die Struktur-faktoren dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt den Elektron-Ion Struktur-faktor, in welchem die Korrelation der Ionen mit allen Elektronen betrachtet werden. Die rote Kurve beschreibt den Struktur-faktor, der nur mit den freien Elektronen berechnet wird und entspricht dem von Chihara in [68] vorgeschlagenen Elektron-Ion Struktur-faktor. Für die Näherung wurde die freie Elektronendichte mit der Ionendichte korreliert und ergibt den Elektron-Ion Struktur-faktor aus [69] (Formel (30)). An dieser Stelle ist wichtig, dass Chihara den Term als Elektron-Ion Struktur-faktor bezeichnet, aber in die Betrachtung nur die freien Elektronen einfließen. Was in dieser Arbeit als  $S_{ei}^f(k)$  bezeichnet wird, entspricht also dem Elektron-Ion Struktur-faktor von Chihara.  $S_{ei}^f(k)$  wird für die Berechnung der Abschirmwolke  $q(k)$  benötigt, siehe Gl. (3.56).

Für den Elektron-Ion Struktur-faktor zeigen sich je nach verwendetem Potential wie bei der Paarverteilungsfunktion verschiedene Verhalten. Für  $S_{ei}^f(k)$  ergibt sich für u-Be bei  $k = 4 \text{ Å}^{-1}$  ein Nulldurchgang. Der Struktur-faktor bleibt auch für größere  $k$ -Werte negativ. Bei c-Be ist der Nulldurchgang zu  $k = 4.3 \text{ Å}^{-1}$  verschoben. Das Minimum entspricht dabei dem Abstand zwischen zwei Ladungsminima [171]. Beim Elektron-Ion Struktur-faktor mit dem all  $e^-$ -Potential beschreibt man eine Korrelation aller Elektronen mit den Ionen. Wenn u-Be und c-Be für den Elektron-Ion Struktur-faktor verglichen werden, lässt sich eine Verschiebung des Maximums bzw. Minimums zu höheren  $k$ -Werten in Abhängigkeit von der Kompression beobachten.

#### 4.2.2. Formfaktoren

In diesen Abschnitt sollen nun die verschiedenen Formfaktoren betrachtet werden. Zunächst geht es um die Abschirmwolke  $q(k)$ , die die Fouriertransformation der Elektronen um das Ion  $q(r)$  darstellt. Anschließend wird auf den ionischen Form-faktor  $f_i(k)$  näher eingegangen. Dieser wird über die gebundenen Elektronen eines

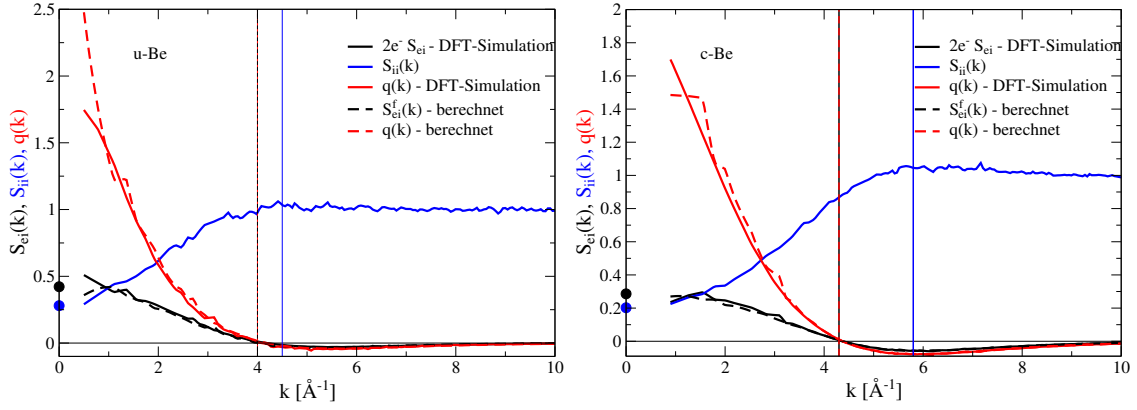


Abbildung 4.19.: Ergebnisse für den Elektron-Ion Strukturfaktor  $S_{ei}^f(k)$  (schwarz), den Ion-Ion Strukturfaktor  $S_{ii}(k)$  (blau) und die Abschirmwolke  $q(k)$  (rot). Es werden die direkt aus einer DFT berechneten Werte (durchgezogene Linie) mit über Gl. (3.56) (gestrichelte Linie) berechneten Kurven verglichen.

Ions bestimmt. Abschließend werden diese beiden Größen zum totalen Formfaktor  $N(k) = f_i(k) + q(k)$  kombiniert.

### Die Abschirmwolke

Für die Abschirmwolke werden zuerst zwei verschiedene Methoden verglichen. Einmal die direkte Bestimmung aus der FT-DFT-MD-Simulation nach Gl. (3.51), und weiterhin die Berechnung über Gl. (3.56) mit den Strukturfaktoren, die aus der FT-DFT-MD-Simulation erhalten wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.19 zu sehen. Obwohl die Größen über verschiedene Methoden bestimmt werden zeigen die Methoden sehr ähnliche Kurvenverläufe. Hier fällt auf, dass  $q(k)$  für kleine  $k$ -Werte den größten Wert annimmt und dann stark abfällt, während  $S_{ii}(k)$  sich genau entgegengesetzt verhält. Das Verhalten von  $S_{ei}^f(k)$  wird durch den Nulldurchgang von  $q(k)$  beeinflusst. Dieses Verhalten wurde unter anderen von Louis und Ashcroft untersucht [160; 172] und es zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten für  $S_{ei}^f(k)$  in Abhängigkeit von der Position des Nulldurchganges von  $q(k)$  und des Maximums des Ion-Ion Strukturfaktors. In der genannten Veröffentlichung wird Beryllium als geeigneter Testfall bezeichnet, da es ein nahezu ideales Verhalten als Metall mit 2 Kern- und 2 Valenzelektronen zeigt.

In diesem Zusammenhang wird auch der Nulldurchgang der Abschirmwolke von  $q(k)$  genauer betrachtet. Dieses Verhalten wird als negative Abschirmung (anti-screening) bezeichnet [161] und resultiert daraus, dass die gebundenen Elektronen die Valenzelektronen nahe des Kerns abstoßen und dadurch die Abschirmung bei kleinen Abständen reduziert wird. Um die Ladungsneutralität wieder zu gewährleisten, wird die Abschirmung bei größeren Abständen wieder kompensiert. Der Nulldurchgang selber ist wiederum über  $q(k_p) = 0$  und  $k_p = \pi/(2R_c)$ , mit dem atomaren Kernradius



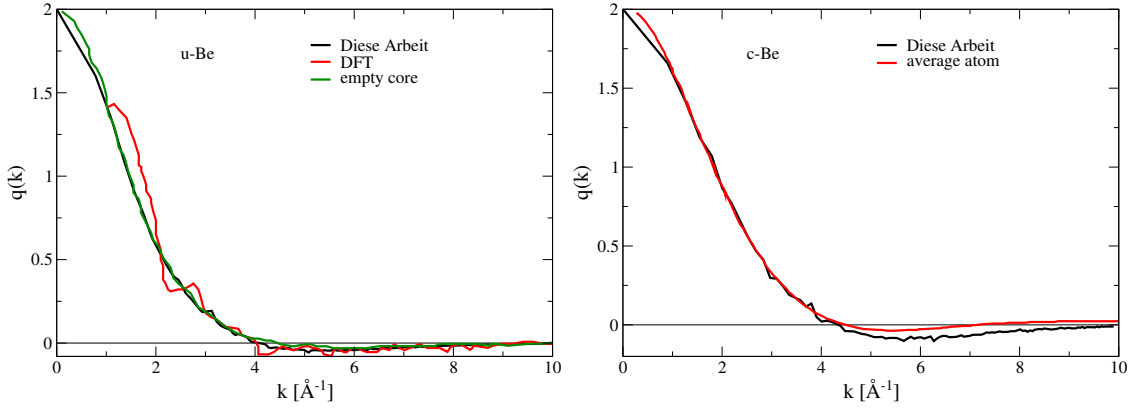


Abbildung 4.20.: Verschiedene Berechnungen für die Abschirmwolke  $q(k)$ . Die Ergebnisse aus dieser Arbeit werden in schwarz dargestellt. Die rote und die grüne Kurve wurden aus [173] und die rote Kurve im rechten Bild wurde aus [170] entnommen.

verknüpft [160]. Die negative Abschirmung zeigt sich bei u-Be bei  $4.0 \text{ \AA}^{-1}$ , während sie bei c-Be bei  $4.3 \text{ \AA}^{-1}$  mit einem ausgeprägteren Minimum auftritt. Das stärkere Minimum lässt sich durch die stärkere Kompression und der damit einhergehenden Korrelation der Teilchen erklären.

Abschließend werden die Ergebnisse von  $q(k)$  mit anderen Berechnungen in Abb. 4.20 aus [173] für u-Be und aus [170] für c-Be verglichen. Für die Abschirmwolke aus [173] wurde aus einer FT-DFT-MD-Rechnung einzelne Ionenposition, die mittels VASP erhalten wurden, in ABINIT weiterverarbeitet und daraus die Strukturfaktoren, die zur Berechnung von  $q(k)$  verwendet werden, berechnet. In der Berechnung des empty-core-Ergebnisses wurde nach [161] die Abschirmwolke aus der Suszeptibilität der freien Elektronen mit einem empty-corePotential verknüpft. In [170] wird die Elektronendichte über ein Pseudoatom aus dem average atomModell bestimmt und in freie und gebundene Teile separiert, welche fouriertransformiert zur Abschirmwolke führen [174]. Für u-Be zeigt der Vergleich der verschiedenen Methoden die gleichen Verläufe, die nur durch leichte numerische Schwankungen voneinander abweichen. Für c-Be ergibt sich eine leichte Abweichung für  $q(k)$  nach dem Nulldurchgang. Hier liegt das Minimum von [170] bei einem geringeren  $k$ -Wert und es ist nicht so ausgeprägt wie das  $q(k)$  aus dieser Arbeit. Insgesamt zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Modellen, was für die verwendete Methode spricht.

### Der ionische Formfaktor

Die nächste Größe, die betrachtet wird, ist der ionische Formfaktor. Zunächst sollen analytische Berechnungen und FT-DFT-MD-Simulationen miteinander verglichen werden. Die analytische Berechnung erfolgt über die „self-consistent“ Hartree-Fock-

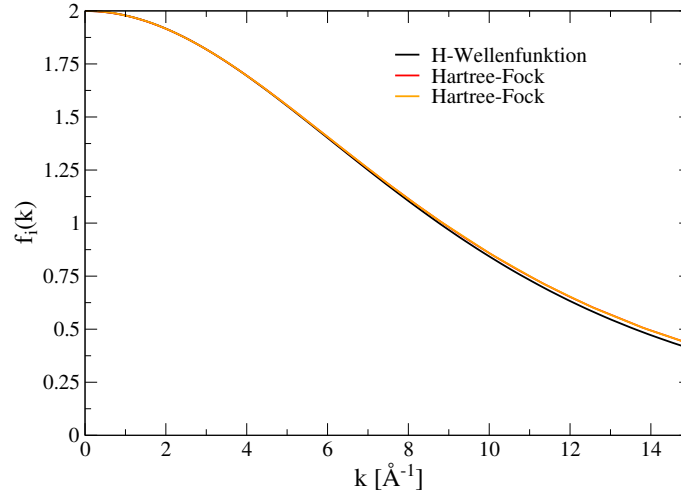


Abbildung 4.21.: Vergleich verschiedener analytischer Berechnungsmethoden für den ionischen Formfaktor. Die Hartree-Fock-Methode (orange und rot) wurden aus [157; 158] entnommen und zeigen keinen Unterschied im Verlauf. Die Wasserstoffwellenfunktionen [70] ergeben erst für große  $k$ -Werte ( $k > 9 \text{ Å}^{-1}$ ) eine kleine Abweichung.

Methode [157], die korrelierte Hartree-Fock-Methode [158] und über die Berechnung von Wasserstoffwellenfunktionen [70]. Ein Vergleich dieser Ergebnisse ist in Abb. 4.21 zu finden. Die drei Methoden liefern nahezu identische Ergebnisse.

Auf Grund der fast identischen Ergebnisse bei  $k < 10 \text{ Å}^{-1}$  wird, wenn mit dem Hartree-Fock-Formfaktor verglichen wird, der Formfaktor aus [157] genutzt. Das DFT Ergebnis wird erhalten, indem der Formfaktor über die Ladungsdichte nach Gl. (3.51) bestimmt wird. Dies erfolgt, indem die Besetzung der Bänder betrachtet und eine Separation in Valenz- und Kernelektronen vorgenommen wird. Für Beryllium lässt sich dies auf Grund der großen Bandlücke zwischen den Valenz- und Kernelektronen durchführen, die aus der Simulation für  $-95 \text{ eV}$  bis  $-5 \text{ eV}$  erhalten wird. Für die Energie  $\Delta$  aus Gl. (3.51), die innerhalb dieser Lücke liegen muss, wird für die Berechnungen  $-40 \text{ eV}$  gewählt.

Es wurden weitere Werte für  $\Delta$  getestet. Dabei zeigte sich, dass sich für die resultierenden Formfaktoren kein Unterschied ergibt, solange das  $\Delta$  innerhalb der Bandlücke gewählt wird. Für einen Wert außerhalb dieser Grenzen ( $\Delta < -5 \text{ eV}$  und  $\Delta > -95 \text{ eV}$ ) wird der Anteil an gebundenen bzw. freien Elektronen als zu groß angenommen und die Abschirmwolke bzw. der ionischen Formfaktor werden über- bzw. unterschätzt.

Im Vergleich der Formfaktoren in Abb. 4.22, die für u-Be bzw. c-Be erhalten werden, zeigt sich ein signifikanter Unterschied zur Hartree-Fock-Methode. Für große  $k$ -Werte ergibt sich für die Hartree-Fock-Methode eine größere Abweichung zur DFT. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Hartree-Fock-Berechnung für ein isolier-

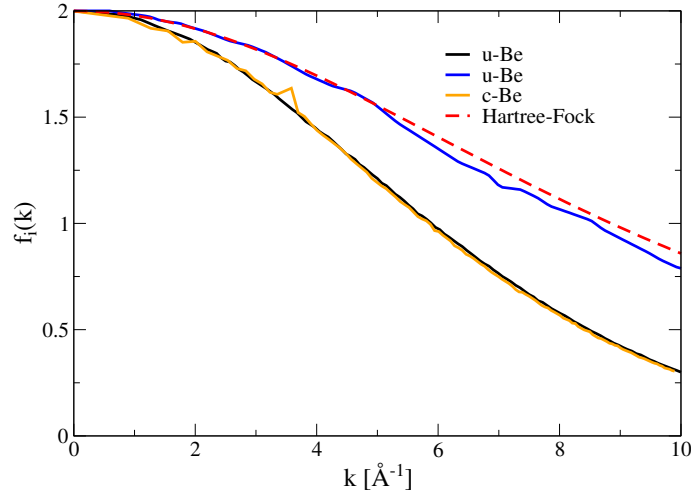


Abbildung 4.22.: Ionischer Formfaktor für u-Be (schwarz) und c-Be (orange) im Vergleich mit dem Hartree-Fock-Formfaktor. Die erhöhte Kompression bei c-Be zeigt keinen Einfluss auf den Verlauf des Formfaktors im Vergleich zu u-Be. Im Vergleich zur blauen Kurve [173] und dem Hartree-Fock-Formfaktor, ergibt sich eine Abweichung. Eine mögliche Erklärung liegt in der unterschiedlichen Art der Berechnung, siehe Text.

tes Atom durchgeführt wurden, und der DFT Formfaktor für Beryllium in warmer dichter Materie berechnet wurde, d.h. Korrelationseffekte im Medium bereits berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wird der Formfaktor (schwarz und gelb) in Abb. 4.22 über die Separation der Elektronen in gebundene und freie Elektronen berechnet. Die Simulation hat eine „Cutoff-Energie“ von 1400 eV und wird mit 64 Teilchen am Baldereschi-Mittelwert-Punkt mit 1400 Bändern durchgeführt. Beim Vergleich dieses Ergebnisses mit dem Formfaktor aus [173] (blau) wird eine große Abweichung festgestellt. Die Simulation für die blaue Kurve wird bei einer „Cutoff-Energie“ von ca. 816 eV am  $\Gamma$ -Punkt bei 32 Teilchen mit 750 Bändern in VASP durchgeführt. Aus dieser werden Schnappschüsse genommen und in ABINIT eingesetzt, um hierüber den Formfaktor zu berechnen. Aus dieser unterschiedlichen Berechnung des Formfaktors und den verschiedenen Simulationsbedingungen lassen sich die signifikanten Unterschiede erklären. Jedoch zeigt die blaue Kurve eine Übereinstimmung mit dem Hartree-Fock-Formfaktor.

Da die in dieser Arbeit gezeigten Formfaktoren direkt aus einer *ab-initio*-Simulation ohne weitere Näherungen als das verwendete Pseudopotential erhalten wurden, wird den FT-DFT-MD-Ergebnissen vertraut, der Hartree-Fock-Formfaktor wird nur für ein atomares System berechnet, in welchem nicht die Voraussetzungen der WDM (Temperatur, Dichte) mit einbezogen werden. Der Unterschied muss weiter untersucht und durch neue Beispiele für warme dichte Materie geklärt werden.

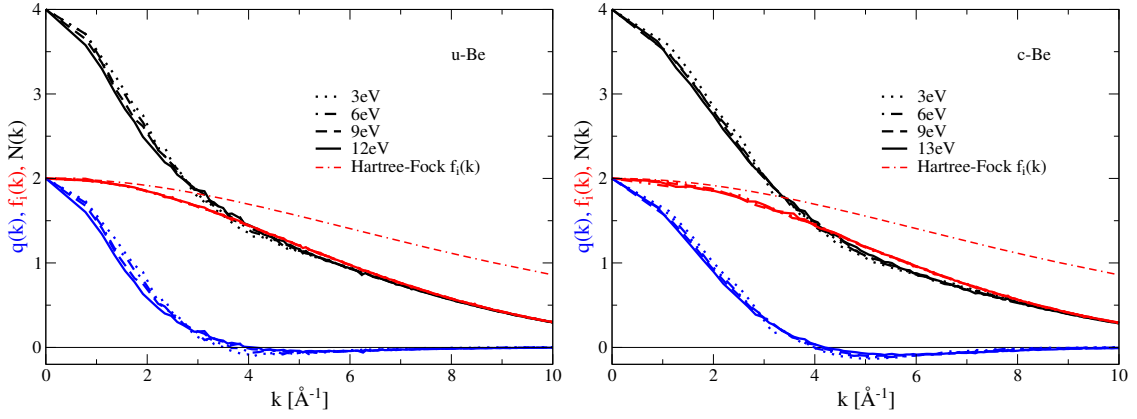


Abbildung 4.23.: Der totale Formfaktor (schwarz), der ionische Formfaktor (rot) und die Abschirmwolke (blau) für verschiedene Temperaturen. Im linken Bild ist das Ergebnis für u-Be und im rechten für c-Be zu sehen. Die rot gestrichelte Linie beschreibt den ionischen Hartree-Fock-Formfaktor.

### Zusammenführung zum totalen Formfaktor

Abschließend werden die Formfaktoren für die verschiedenen Temperaturen, die auch für den Ion-Ion Strukturfaktor verwendet werden, betrachtet. Für alle Formfaktoren in Abb. 4.23 lässt sich nur eine schwache Abhängigkeit von der Temperatur beobachten. Zugleich zeigt sich, dass der ionische Formfaktor und die Abschirmwolke für  $k \rightarrow 0$  gegen 2 konvergieren, was den Erwartungen für Beryllium unter diesen Bedingungen entspricht. Die Abweichung vom Hartree-Fock-Formfaktor zeigt sich hier für alle Temperaturen. Die Abschirmwolke zeigt für u-Be bei allen Temperaturen ab einem Wert von  $k = 3.7 \text{ \AA}^{-1}$  und für c-Be ab  $k = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$  „anti-screening“. Das Minimum von  $q(k)$  zeigt für c-Be auch ein etwas ausgeprägteres Minimum und ist zu größeren  $k$ -Werten verschoben. Die Verschiebung und das Minimum sind Ergebnisse der größeren Kompression und damit größeren Abstoßung zwischen gebundenen und freien Elektronen.

### 4.2.3. Das Ionfeature

In diesem Kapitel wird das Ionfeature  $S_{ee}^i(k) = |N(k)|^2 S_{ii}(k)$ , welches sich aus dem totalen Formfaktor und dem Ion-Ion Strukturfaktor zusammensetzt, betrachtet. Zugleich soll mit den experimentellen Ergebnissen des Ionfeatures für u-Be und c-Be aus [16; 48; 53] verglichen werden. Die berechneten Ergebnisse sind in Abb. 4.24 zu sehen. Für u-Be ergibt sich für das Ionfeature ein monotoner Abfall mit steigendem Wellenvektor  $k$ , unabhängig von der Temperatur. Die Temperatur zeigt erst ab  $k < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  Einfluss auf das Verhalten. Die stärkste Abweichung gibt es bei  $T = 3 \text{ eV}$ , da sich hier im Ion-Ion Strukturfaktor (Abb. 4.16) im Vergleich zu den anderen Temperaturen eine ausgeprägtere Struktur zeigt. Für

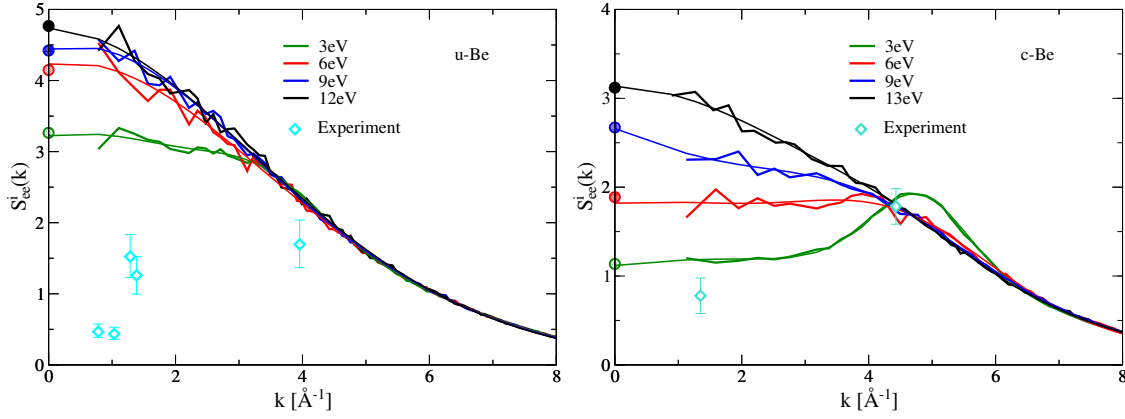


Abbildung 4.24.: Ionfeature für verschiedene Temperaturen. Die Punkte bei  $k \rightarrow 0$  entsprechen den Werten aus Tab. 4.2, während die dünnen Linien einen Fit durch die Kurven und Punkte bei  $k \rightarrow 0$  darstellen und die Symbole experimentelle Daten aus [16; 48; 53] beschreiben.

c-Be ist die Temperaturabhängigkeit stärker und schon ab  $k < 4.3 \text{ \AA}^{-1}$  sichtbar. Für die niedrigste betrachtete Temperatur von  $T = 3 \text{ eV}$  zeigt sich nur bei  $k = 4.8 \text{ \AA}^{-1}$  ein ausgeprägtes Maximum, welches sich auch im Ion-Ion Strukturfaktor (Abb. 4.16) als Maximum zeigte. Im langwelligen Limes  $k \rightarrow 0$  wird das Ionfeature über  $S_{ee}^i(k \rightarrow 0) = |N(k \rightarrow 0)|^2 S_{ii}(k \rightarrow 0) = 16 S_{ii}(k \rightarrow 0)$  bestimmt, es ist also hauptsächlich von der isothermen Kompressibilität abhängig.

Für die großen  $k$ -Werte wird  $S_{ii}(k) \sim 1$  und  $q(k) \sim 0$ , so dass die Struktur nur noch durch den ionischen Formfaktor bestimmt wird wie in Abb. 4.23 zu sehen ist, weist dieser für die verschiedenen Temperaturen, nur minimale Unterschiede auf.

Werden die FT-DFT-MD Resultate mit den experimentellen Werten [16; 48; 53] verglichen, zeigt sich für u-Be und c-Be eine starke Abweichung der Ergebnisse bei niedrigen Wellenvektoren. Während sich bei Werten von  $k = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$  eine Übereinstimmung für c-Be ergibt, ist für u-Be keine Übereinstimmung zu finden.

Es zeigt sich, dass das Ionfeature bei sinkenden Temperaturen für  $k \rightarrow 0$  einen geringeren Wert annimmt. Jedoch liegt selbst das Ionfeature für die 3 eV-Rechnung nicht in der Nähe der experimentellen Daten.

Dieser stark ausgeprägte Unterschied zwischen den experimentellen Ergebnissen und den FT-DFT-MD-Simulationen regte eine neue Auswertung des experimentellen Spektrums und die Betrachtung von Nichtgleichgewichtsbedingungen an, die im folgenden diskutiert werden.

#### 4.2.4. Neubewertung des experimentellen Spektrums

Die experimentellen Werte für das Ionfeature lassen sich aus den gemessenen Röntgen-Thomsonstreuungsspektren ableiten. Die Spektren repräsentieren hierbei den differentiellen Streuquerschnitt (Kap. 3) auf einer nicht definierten Skala. Unter der Annahme, dass die Beiträge des Überganges gebundener zu freien Elektronen vernachlässigt

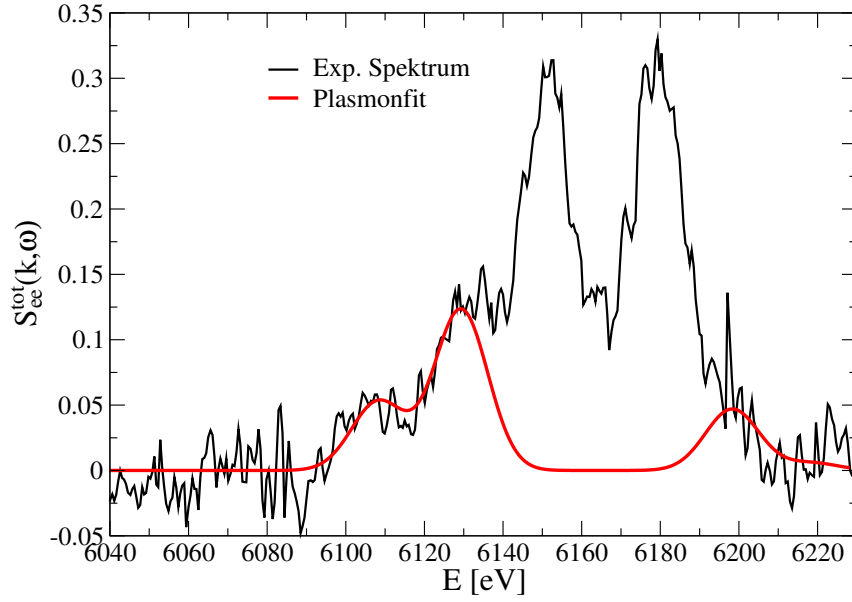


Abbildung 4.25.: Darstellung des Spektrums von c-Be bei einer Temperatur von  $T = 13$  eV und einer Dichte von  $\rho = 5.5$  g/cm<sup>3</sup> aufgenommen bei einem Streuwinkel von 25°. Die Integration in Gl. (4.2) erfolgte über vier Gauß-Funktionen (rot) bei  $T = 13$  eV und  $\rho = 5.5$  cm<sup>3</sup>.

oder bekannt sind und sich das Elektronenfeature (inelastischer Beitrag) vom Ionfeature (elastischer Beitrag) im Streusignal klar trennen lässt, können die experimentellen Werte in eine definierte Einheitenskala überführt werden. Dies erfolgt unter Ausnutzung der  $f$ -Summenregel über

$$\int S_{ee}^0(k, \omega) \omega d\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (4.1)$$

wobei  $S_{ee}^0(k, \omega)$  das gemessene Streusignal der freien Elektronen ist,  $\hbar k$  der Übergangsimpuls und  $m_e$  die Elektronenmasse.

Das betrachtete Streusignal wird wieder in frei wählbaren Einheiten angegeben. Zur Anpassung des Streusignals wird das Elektronenfeature über die inelastische Streuung  $I^{\text{inelastic}}(k, \omega)$  angepasst,

$$\int I^{\text{inelastic}}(k, \omega) \omega d\omega = CZ_f \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (4.2)$$

und hieraus die Kalibrierungskonstante  $C$  bestimmt. In der Gl. (4.2) beschreibt  $Z_f$  den Ionisationsgrad. Dabei erfolgt die Integration über Plasmonmaxima, in Abb. 4.25 die rote Linie. Über die Höhen der Plasmonmaxima ist der Wert für  $C$  bestimmt. Mit der so erhaltenen Kalibrierungskonstante  $C$  lässt sich das Ionfeature  $S_{ee}^i(k, \omega)$

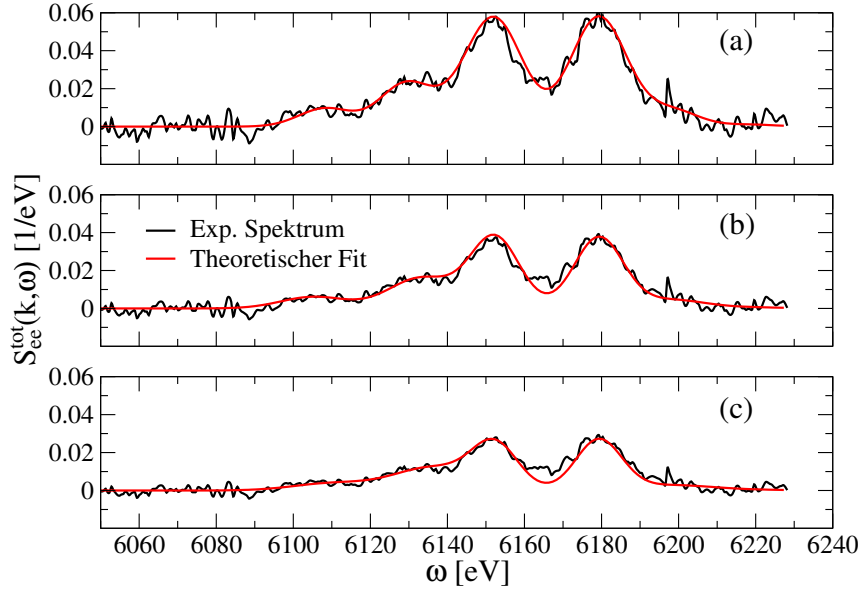


Abbildung 4.26.: Verschiedene Fits für das gleiche Spektrum von c-Be ( $T = 13$  eV und  $\rho = 5.5$  g/cm<sup>3</sup>) bei einem Streuwinkel von  $25^\circ$ , mit verschiedenen Kalibrierungskonstanten  $C$ . Bild (a) zeigt den Fit mit der geringsten Varianz zum originalen Spektrum, während (b) und (c) einen leicht variierten Fit zeigen, der aber zu stark abweichenden Werten des Ionfeatures führt, siehe Tab. 4.3.

berechnen. Dieses hängt mit dem elastischen Streusignal  $I^{\text{elastic}}(k, \omega)$  über

$$\begin{aligned} I^{\text{elastic}}(k, \omega) &= C \int S_{\text{ee}}^{\text{i}}(k, \omega) g(\omega - \omega') \delta(\omega') d\omega' \\ &= C S_{\text{ee}}^{\text{i}}(k, \omega) g(\omega). \end{aligned} \quad (4.3)$$

zusammen. Hierfür wird die Instrumentenfunktion des Detektors  $g(\omega)$  mit einbezogen und das Ionfeature mit der Halbwertsbreite gefaltet. Für die Instrumentenfunktion wird am häufigsten eine Gauß-Funktion verwendet.

Mit dieser Methode werden die publizierten Spektren von u-Be [48] und c-Be [53; 71] neu bewertet. Dies erfolgte in [168] durch Mohammed Shihab. Als erstes wird das Spektrum mittels Gl. (4.2) ausgewertet, für den Ionisationsgrad  $Z_f$  wird der Wert 2.105 für u-Be und 2.2 für c-B verwendet, siehe Tab. 4.1.

Die Spektren von u-Be und c-Be weisen eine sehr starke Streuung auf, welche verschiedene Fitfunktionen zulassen. Die Spektren werden ausgewertet, indem das Elektronenfeature mit zwei Gauß-Funktionen für u-Be und vier Gauß-Funktionen für c-Be angepasst werden. Die Anpassung an c-Be wird hier dadurch erschwert, dass die Röntgenstrahlenquelle eine Doppelppeakstruktur hat. Je nachdem, wie die Anpassung mit Gl. (4.2) an das Elektronenfeature vorgenommen wird, ergibt sich die

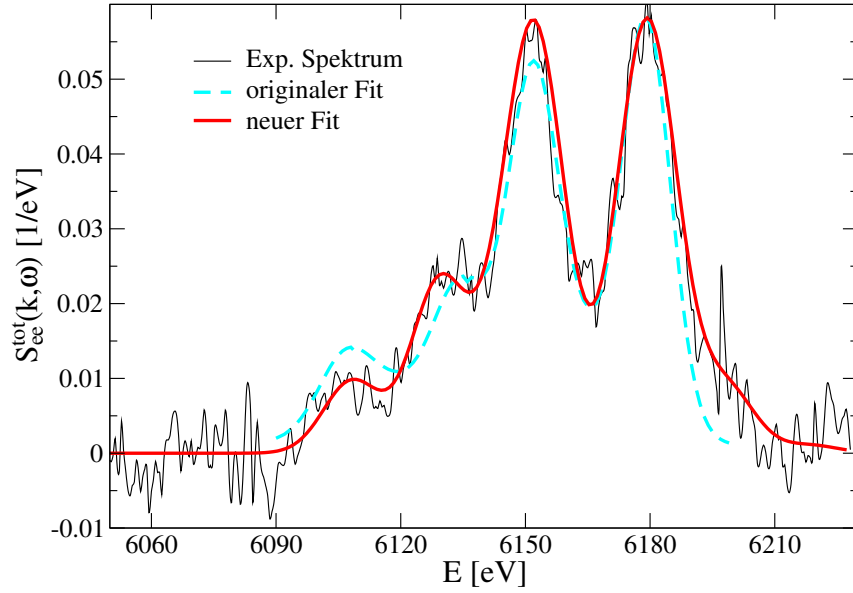


Abbildung 4.27.: Angepasstes Streuspektrum für c-Be ( $T = 13$  eV und  $\rho = 5.5$  g/cm<sup>3</sup>) bei  $k = 1.3$  Å<sup>-1</sup> (Streuwinkel von 25°) in schwarz, originaler Fit (blau) [71] und neuer Fit (rot).

Tabelle 4.3.: Das Ionfeature, die Kalibrierungskonstante  $C$  und die Varianz der verschiedenen Fitfunktionen, verglichen mit dem Experiment für c-Be. Der theoretische Wert des Ionfeatures für c-Be liegt bei 2.8, siehe Abb. 4.24.

Fit	C	Ionfeature	Varianz
(a)	5.46	$2.15 \pm 0.26$	$3.6 \times 10^{-3}$
(b)	8.42	$1.20 \pm 0.19$	$4.6 \times 10^{-3}$
(c)	11.28	$0.75 \pm 0.17$	$7.3 \times 10^{-3}$
Ref. [53]	-	0.78	$7.2 \times 10^{-3}$

Kalibrierungskonstante  $C$  und somit ein neu skaliertes Streusignal für das Ionfeature, siehe Tab. 4.3.

Das Streusignal ist in Abb. 4.26 für c-Be bei einem Streuwinkel von 25° zu sehen. Es werden drei Fitfunktionen dargestellt, die den Verlauf der gemessenen Streuung sehr gut wiedergeben, aber jeweils eine leicht veränderte Anpassung an das Elektronenfeature vornehmen und somit eine andere Kalibrierungskonstante  $C$  erhalten. Aus diesen drei Fits wird mit der Kalibrierungskonstante  $C$  das Ionfeature nach Gl. (4.3) bestimmt und in Tab. 4.3 verglichen. Es wird zusätzlich noch die Varianz der verschiedenen Fits verglichen, indem die Abweichung der jeweiligen Fits mit dem Streuspektrum verglichen wird. Hierbei zeigt sich, dass der Fit (a) auch in der Varianz die geringste Abweichung zeigt. Um eine qualitative Aussage über den Fit zu erhalten, wird er in Abb. 4.27 mit den experimentellen Spektrum (schwarz), den



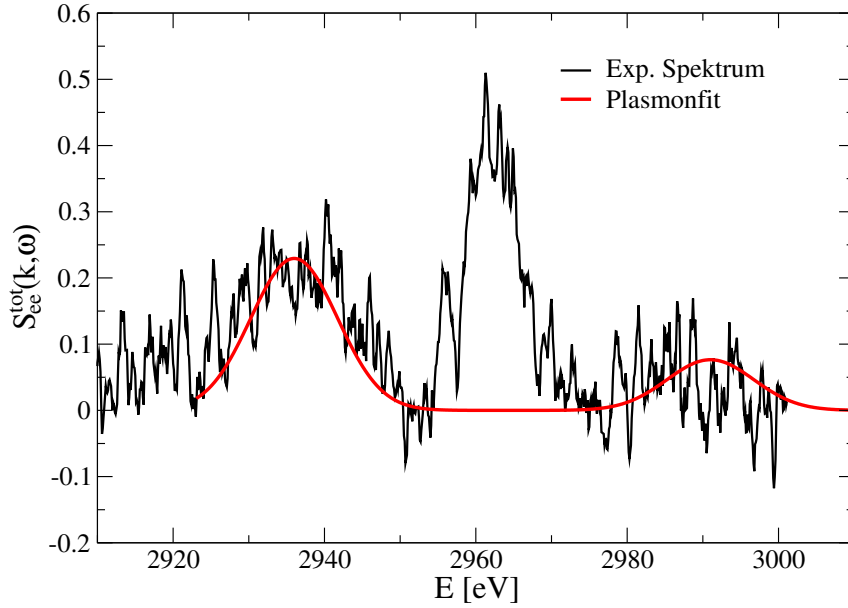


Abbildung 4.28.: Darstellung des Spektrums von u-Be bei einer Temperatur von  $T = 12$  eV und einer Dichte von  $\rho = 1.85$  g/cm<sup>3</sup> aufgenommen bei einem Winkel 40°. In rot sind die Gauß-Funktionen eingezeichnet, über welche die Integration in Gl. (4.2) erfolgt.

originalen Fit aus [53; 71] (türkis) und den neuen Fit (rot) verglichen. Die erhaltene Varianz für den neuen Fit ist hier auch nur halb so groß, wie für den originalen Fit und zeigt eine genauere Darstellung des Spektrums.

Die gleiche Analyse wird in Abb. 4.28 für u-Be bei einem Streuwinkel von 40° durchgeführt, für die anderen Winkel lagen keine Streuspektren vor. In rot sieht man den besten Fit für die Plasmonmaxima. Das auf diese Weise angepasste Spektrum (rot) wird in Abb. 4.29 mit dem originalen Fit (türkis) aus [48] verglichen. Für das Ionfeature wurde aus dem originalen Fit ein Wert von 1.52 erhalten, während mit dem hier gezeigten Fit ein Wert von 3 erhalten wird. Es zeigt sich je nach verwendeter Anpassung eine Abweichung um einem Faktor 2 für das Ionfeature. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.30 als orange Symbole zu sehen.

Das neu berechnete Ionfeature ist zu höheren Werten verschoben und zeigt nun eine bessere Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen. Aber es zeigt sich immer noch keine Übereinstimmung für die mittels experimentellen Plasmaparametern berechneten theoretischen Kurven. Die Verschiebung zu höheren Werten ist auffällig. Dies zeigt, wie viel Einfluss die gewählte Fitmethode auf das resultierende Ionfeature hat. Für c-Be hat sich der Wert bei  $k = 1.3$  Å<sup>-1</sup> in den Bereich des Ionfeature bei  $T = 9$  eV verschoben, während es vorher keine Übereinstimmung mit den gezeigten Kurven gab. Bei u-Be zeigt sich die Übereinstimmung des neuen Spektrums mit den Rechnungen bei  $T = 3$  eV.

Daher gilt es nun, eine Ursache für die Abweichung der Spektren von den gerechneten

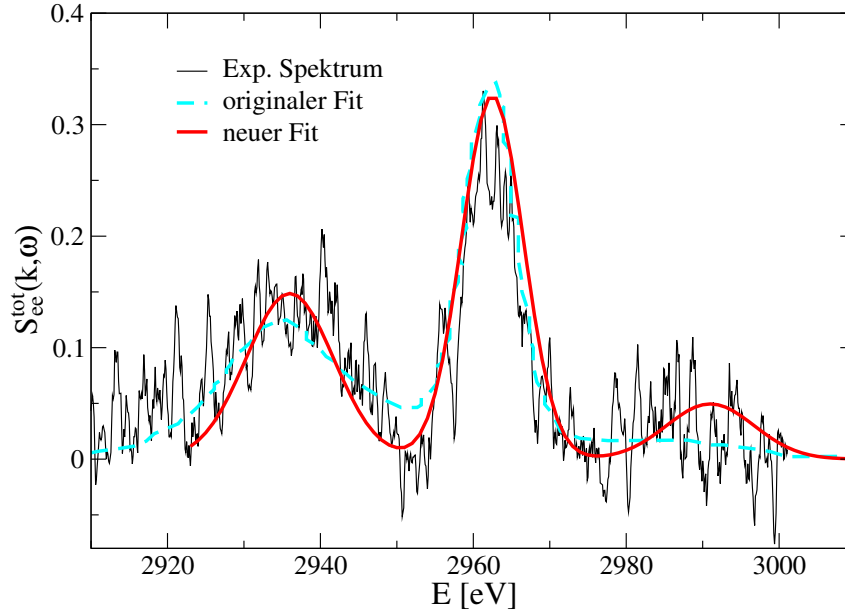


Abbildung 4.29.: Angepasstes Streuspektrum mit den Fits für u-Be ( $T = 12$  eV und  $\rho = 1.85$  g/cm<sup>3</sup>) bei  $k = 1.3$  Å<sup>-1</sup> (Streuwinkel von 40°) in schwarz, mit den originalen Fit [48] (türkis) und in rot der neue Fit.

Werten zu finden. Es könnte sein, dass die hier verwendeten theoretischen Modelle ungenügend sind, da sich bisher wenig Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten Ionfeature und den theoretischen Resultaten für warme dichte Materie ergab, siehe z.B. [175]. Da die verwendete FT-DFT-MD-Methode aber für viele andere physikalische Eigenschaften (Zustandsgleichung, elektrische und thermische Leitfähigkeit) sehr gute Ergebnisse geliefert hat, wird nicht von solchen systematischen Fehlern ausgegangen. Alternativ könnten im Experiment auch Nichtgleichgewichtseffekte auftreten. Nichtgleichgewichtseffekte können entstehen, wenn die Erwärmung der Ionen und Elektronen auf verschiedenen Zeitskalen abläuft, wie z.B. in Stoßwellenexperimenten. Eine Möglichkeit wäre, dass verschiedene Ionen- und Elektronentemperaturen vorliegen, wie sie z.B. in [176–178] für verschiedene Elemente betrachtet werden. Um den Einfluss von Nichtgleichgewichtseffekten auf das Ionfeature zu studieren, werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse vorgestellt die unter der Annahme verschiedener Werte für Elektronen- und Ionentemperatur gewonnen wurden.

#### 4.2.5. Nichtgleichgewichtsbedingungen

In diesem Abschnitt wird betrachtet, wie sich der Ion-Ion Strukturfaktor und das Ionfeature ändern, wenn ein Zweitemperatursystem vorliegt und ob auf diese Weise die experimentellen Ergebnisse besser reproduziert werden können. Hierfür wird zum einen die Elektronentemperatur wie in den Experimenten, also  $T_e = 12$  eV für

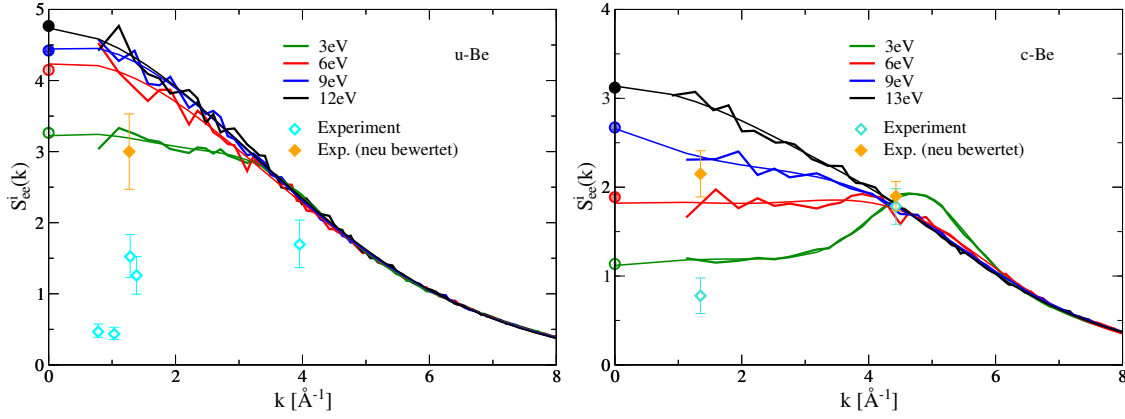


Abbildung 4.30.: Ionfeature für u-Be und c-Be mit den neu bewerteten Spektren (orangene Punkte).

u-Be und  $T_e = 13$  eV für c-Be, und für die Ionentemperatur einmal 6 eV und einmal 9 eV angenommen. Zum Vergleich wird für c-Be der Einfluss verschiedener Temperaturen im Elektronen- und Ionensystem untersucht. Dazu wird jede der beiden Temperaturen auf 6 eV gesetzt und die jeweils andere dazu auf 13 eV.

Im Experiment zu u-Be [48] wurde die Probe isochor erhitzt, während im Experiment zu c-Be [53] das Beryllium über eine Stoßwelle komprimiert wurde. Dies schließt die Möglichkeit nicht aus, dass Nichtgleichgewichtseffekte, wie Zweitemperatursysteme, aufgetreten sein können. Zum Beispiel wird für ein Thomsonstreuexperiment zu Aluminium [175] die Möglichkeit eines Zweitemperatursystem angenommen [178]. In der FT-DFT-MD-Simulation wird die Ionentemperatur über einen Thermostaten eingestellt, siehe Kap. 2.3, während die Elektronentemperatur über die Fermifunktion kontrolliert wird, siehe Kap. 2.4.3.

In Abb. 4.31 sind die Ergebnisse für u-Be dargestellt. Bis zu einem Wellenvektor  $k > 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt sich bei allen Temperaturen ein gleicher Verlauf. Beim Ion-Ion Strukturfaktor (linkes Bild) zeigt sich bei kleinen Wellenvektoren, dass die Ergebnisse bei  $T_{i/e} = 12$  eV eine größere Korrelation aufweist. Im Gleichgewicht bei  $T_{i/e} = 6$  eV sich mit der Zweitemperaturrechnung, bei gleicher Ionentemperatur ein identischer Verlauf zeigt und sich nur bei  $k \rightarrow 0$  eine Abweichung ergibt, die auch in der isothermen Kompressibilität sichtbar wird. Der totale Formfaktor (rechtes Bild) zeigt für eine niedrigere Elektronentemperatur eine etwas stärkere Korrelation im Bereich  $0 < k < 3 \text{ \AA}^{-1}$ , während die Ionentemperatur unter diesen Bedingungen keinen Einfluss auf den Verlauf ausübt. Unter Berücksichtigung dieser Kenntnis bewirkt die Abweichung im Ion-Ion Strukturfaktor den größten Einfluss auf das Ionfeature (unteres Bild). Zu beachten ist hier, dass die Zweitemperaturrechnung und die die Gleichgewichtsrechnung  $T_{i/e} = 6$  eV im Ion-Ion Strukturfaktor zwar einen nahezu gleichen Verlauf haben, aber durch die etwas stärkere Korrelation im totalen Formfaktor das Ionfeature beeinflusst werden.

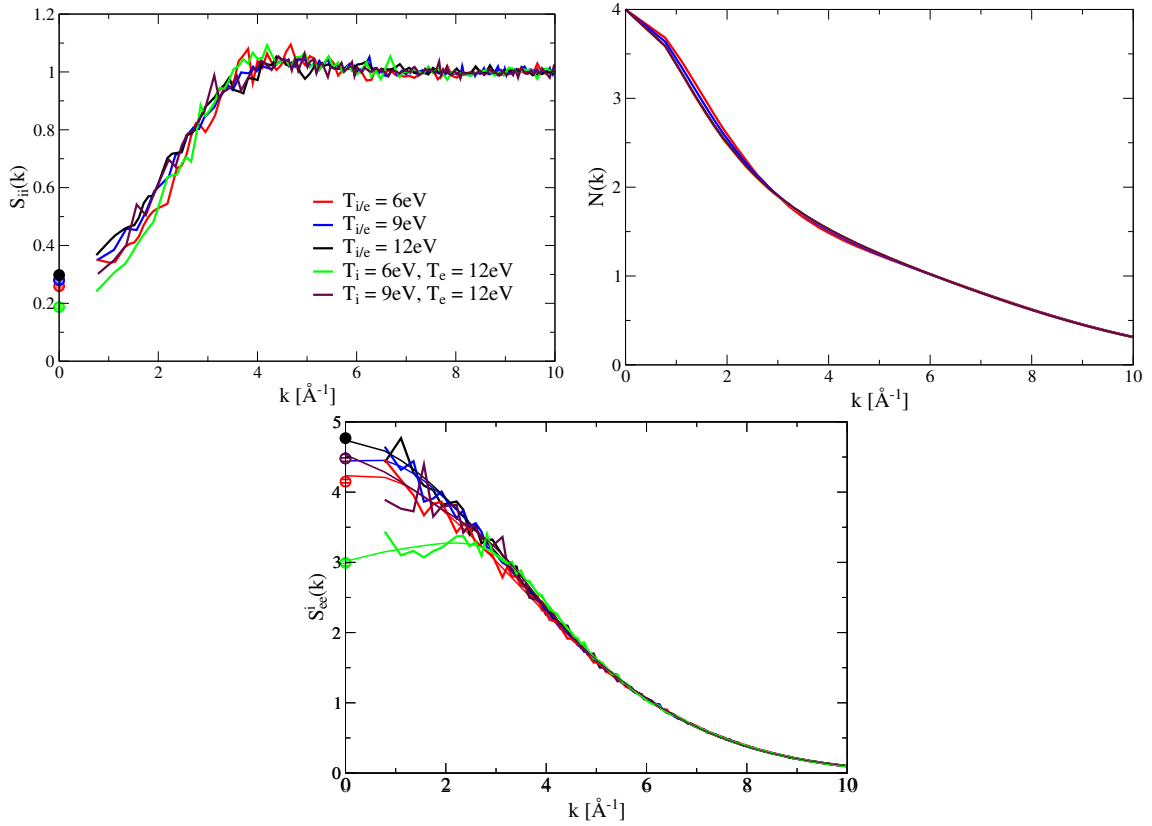


Abbildung 4.31.: Zweitemperaturrechnung für u-Be, für den Ion-Ion Strukturfaktor (links), den totalen Formfaktor (rechts) und das Ionfeature (unten).

Für c-Be wird die Betrachtung in Abb. 4.32 analog vorgenommen, mit dem Unterschied, dass hier eine Vergleichsrechnung mit einer Elektronentemperatur von  $T_e = 6\text{ eV}$  und einer Ionentemperatur von  $T_i = 13\text{ eV}$  zusätzlich durchgeführt wird. Dies entspricht den experimentellen Bedingungen aus [53] eher, da durch die mit den Lasern erzeugte Stoßwelle die Ionentemperatur höher liegen sollte als die Elektronentemperatur. Es zeigt sich ein vergleichbares Verhalten für den Strukturfaktor, den Formfaktor und das Ionfeature. Der Verlauf des Ionfeatures wird durch die Ionentemperatur bestimmt, während der totale Formfaktor durch die Elektronentemperatur definiert wird, die rote und die violette Kurve liegen übereinander und zeigen einen höheren Wert im Bereich  $0 < k < 3\text{ \AA}^{-1}$ . Für das Ionfeature zeigt sich für  $k = 4.5\text{ \AA}^{-1}$  ein Maximum für die beiden Rechnungen bei  $T_i = 6\text{ eV}$  zu sehen. Die Abweichung bei dieser Temperatur bei  $k \rightarrow 0$  ist durch den Ion-Ion Strukturfaktor bedingt.

Nachdem gezeigt wurde, wie sich die Zweitemperaturrechnungen im Vergleich zum Gleichgewichtssystem verhalten, wird jetzt der erneute Vergleich mit den Experi-

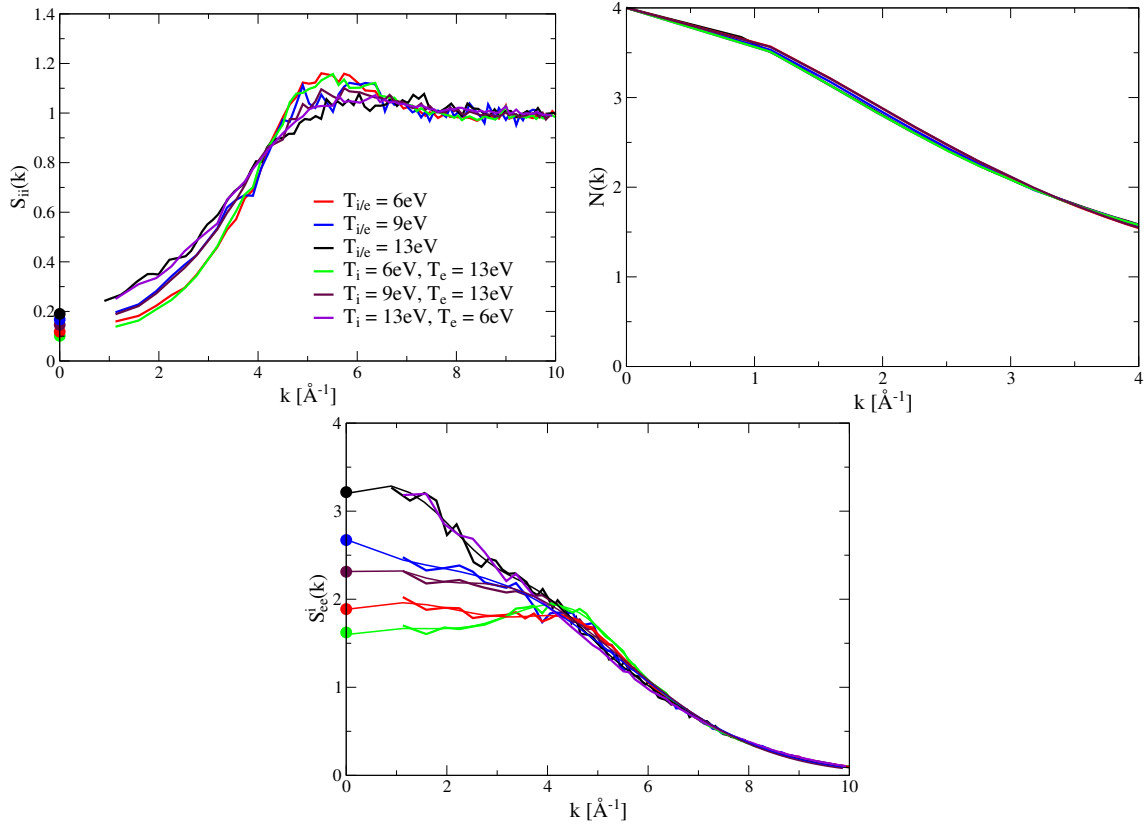


Abbildung 4.32.: Zweitemperaturrechnung für c-Be, für den Ion-Ion Strukturfaktor (links), den totalen Formfaktor (rechts) und das Ionfeature (unten). Die violette Kurve ( $T_i = 9$  eV,  $T_e = 13$  eV) zeigt für den Strukturfaktor und das Ionfeature einen identischen Verlauf wie die Kurve für  $T_{i/e} = 13$  eV.

Tabelle 4.4.: Ergebnisse der isothermen Kompressibilität und die Werte des statischen Strukturfaktors  $S_{ii}$ ,  $S_{ei}$ ,  $S_{ei}^f$  und das Ionfeature  $S_{ee}^i$  für die Zweitemperaturrechnungen analog zu 4.2.

	$T_i/\text{eV}$	$T_e/\text{eV}$	$\kappa_T/10^{-5} \text{ kbar}^{-1}$	$\kappa_0/10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$	$S_{ii}$	$S_{ee}^i$
u-Be	6	12	16.6453	8.901	0.187	2.992
	9	12	16.614	5.934	0.28	4.48
c-Be	6	13	3.05	2.999	0.1017	1.6272
	9	13	2.909	1.996	0.1457	2.33
	13	6		1.497		

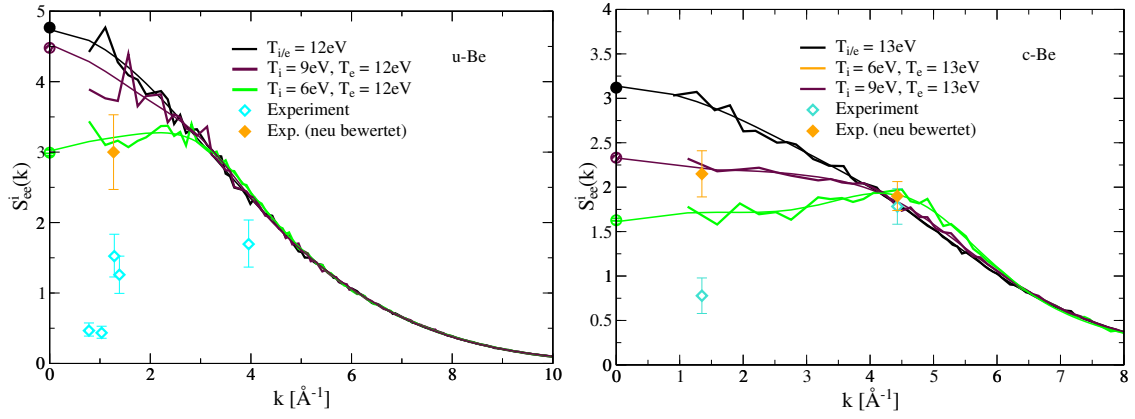


Abbildung 4.33.: Ionfeature für u-Be und c-Be mit den neu bewerteten Spektrum (orangene Punkte) für ein Zweitemperatursystem.

menten in Abb. 4.33 durchgeführt. Für u-Be zeigt sich eine Übereinstimmung der neu bewerteten Ergebnisse mit der *ab-initio*-Simulation für eine Ionentemperatur von  $T_i = 6$  eV (orange), während sich für c-Be eine Ionentemperatur von  $T_i = 9$  eV ergibt. Hierbei ist das Ergebnis für c-Be mit Vorsicht zu betrachten, da es sich um ein Stoßwellenexperiment handelt. Die Stoßwelle, die durch das Material propagiert, sorgt erst für eine Erwärmung der Ionen und anschließend der Elektronen, daher wird erwartet, dass die Ionentemperatur entweder größer oder gleich der Elektronentemperatur sei. In Abb. 4.31 zeigt sich unter den angegebenen Bedingungen kein besonderes Verhalten im Vergleich der Gleichgewichtstemperatur von  $T_{i/e}$  zum Nichtgleichgewicht von  $T_e = 6$  eV und  $T_i = 13$  eV. Es zeigt sich aber eine Übereinstimmung mit der Ionentemperatur von  $T_i = 9$  eV, wie in Abb. 4.30 zu sehen ist. Ob solche Zweitemperaturzustände wirklich in den vorliegenden Experimenten erzeugt wurden, lässt sich hier nicht klären und sollte in zukünftigen Experimenten beurteilt werden. Neue Röntgen-Thomsonstreuexperimente mit einer höheren spektralen Auflösung sind notwendig um das Ionfeature in warmer dichter Materie und speziell das Verhalten für kleine  $k$ -Werte, die Temperaturabhängigkeit und mögliche Nichtgleichgewichtseffekte zu überprüfen. Erreicht werden kann dies mit FELs, welche z.B. seeded beams-[150] nutzen, die die benötigte spektrale Auflösung in Kombination mit einer „ultra-high peak brilliance“ verknüpfen, siehe [179]. Es zeigt sich aber, dass für u-Be bei Betrachtung eines Zweitemperatursystems der experimentelle Wert mit den Rechnungen bei  $T_i = 6$  eV übereinstimmt. Für c-Be ergibt sich für eine Ionentemperatur von  $T = 9$  eV eine Übereinstimmung zwischen den Experimenten und der Theorie.

Die Zweitemperaturrechnungen haben gezeigt, dass das Verhalten des Ion-Ion Strukturfaktor durch die Ionentemperatur vorgegeben wird und nur im langwelligen Bereich sich die höhere Elektronentemperatur auswirkt. Beim Formfaktor ist der Einfluss der Ionentemperatur unter den betrachteten Bedingungen vernachlässigbar und der Verlauf wird nur durch die Elektronentemperatur definiert. Darin zeigt sich, dass

eine höhere Elektronentemperatur eine größere Abschirmlänge verursacht. Durch den vergleichbaren Verlauf lässt sich das Verhalten des Ionfeatures für große  $k$ -Werte in einem Zweitemperatursystem durch die Gleichgewichtstemperaturen vorhersagen.

### 4.3. Zusammenfassung zu Beryllium

Die elektrische Leitfähigkeit wurde aus einer *ab-initio*-Simulation von Beryllium zu zwei Bedingungen berechnet (u-Be:  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 12 \text{ eV}$  und c-Be:  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 13 \text{ eV}$ ). Weitergehend wurden über einen Drude-Fit der Leitfähigkeit verschiedene Plasmaparameter, die dielektrische Funktion sowie die Stoßfrequenz gewonnen, siehe Tab. 4.1. Mit der erhaltenen dielektrischen Funktion ließ sich der dynamische Strukturfaktor der freien Elektronen  $S_{ee}^0(k, \omega)$  jedoch nur für einen Wellenvektor  $k = 0$  berechnen. Um die dielektrische Funktion mit einer  $k$ -Abhängigkeit zu beschreiben, wurde aus der *ab-initio*-Simulation die Stoßfrequenz berechnet und mit dem Mermin-Ansatz [89] verknüpft (MA-AICF-Methode). Mit der dielektrischen Funktion wurde  $S_{ee}^0(k, \omega)$  für verschiedene Winkel berechnet und mit den Ergebnissen aus der BMA zu vergleichen. Dabei ergaben sich signifikante Unterschiede, die MA-AICF ist im Vergleich zur BMA zu kleineren Frequenzen verschoben, und zeigt eine Verbreiterung im Plasmon.

Aus der elektrischen Leitfähigkeit wurde auch die dynamische Stoßfrequenz gewonnen. Hier ergab sich ein signifikanter Unterschied zur statischen Stoßfrequenz, für c-Be ergab sich im Strukturfaktor eine Überlagerung der Plasmonen mit den angeregten Elektronen der K-Schale.

Anschließend wurde der statische Ion-Ion Strukturfaktor berechnet. Neben den genannten Bedingungen von u-Be und c-Be erfolgten zusätzliche Simulationen bei Temperaturen von  $T = 3, 6$  und  $9 \text{ eV}$ . Es ergab sich nur für  $T = 3 \text{ eV}$  eine abweichende Struktur mit eindeutigen Maxima und Minima, während die anderen Temperaturen einen vergleichbaren Verlauf zeigten.

Es wurden anhand der Paarverteilungsfunktion  $g_{ei}(r)$  und des Strukturfaktors  $S_{ei}(k)$  der Einfluss eines Pseudopotentials auf das Ergebnis vorgestellt. Es wurde ein  $2e^-$ -Potential, in welchem die inneren Elektronen als den Kern zugehörig angenommen werden, und nur die äußeren 2 Valenzelektronen als unabhängig betrachtet werden mit einem Potential verglichen, in welchem alle 4 Elektronen gleichwertig behandelt werden. Dabei zeigte sich ein grundlegender Unterschied für  $g_{ei}(r)$  und  $S_{ei}(k)$ . Bei der Berechnung der Abschirmwolke  $q(k)$  muss der Elektron-Ion Strukturfaktor mit dem  $2e^-$ -Potential berechnet werden.

Weiterhin wurde gezeigt, wie die Formfaktoren direkt und ohne weitere Näherungen aus einer FT-DFT-MD-Simulation gewonnen werden können. Die Abschirmwolke und der totale Formfaktor wurden zum einen direkt über die Korrelation der Elektronen- und Ionenladungsdichte gewonnen, und zum anderen durch eine Untersuchung der Bandstruktur und Unterscheidung in gebundene und freie Teilchen, direkt bestimmt. Für den ionischen Formfaktor ergab sich eine signifikante Abwei-

chung Berechnung der 1s-Elektronen über Wasserstoffwellenfunktionen und dem häufig genutzten Hartree-Fock-Formfaktor. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung sind die betrachteten Bedingungen: die Hartree-Fock-Berechnungen wurden für ein isoliertes Atom durchgeführt, während die Simulationen für warme dichte Materie durchgeführt wurden. Auch gilt es weiter zu prüfen, ob die Simulationen fehlerfrei funktionieren. Hierzu müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Abschließend wurden die Ergebnisse der Formfaktoren und des Ion-Ion Strukturfaktors im Ionfeature zusammengefasst und mit Experimenten [16; 48; 53] verglichen. Hierbei zeigte sich eine signifikante Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentelle Ergebnissen um einen Faktor 3–5. Auch beim Vergleich von verschiedenen Temperaturen  $T = 3, 6$  und  $9$  eV ergaben sich noch signifikante Abweichung. Dies motivierte zur erneuten Analyse der experimentellen Spektren und einer Neubewertung, da diese eine starke Streuung aufweisen und Interpretationsspielraum zulassen. Das neu angepasste Spektrum sorgte für eine Verschiebung des Ionfeatures. Eine Übereinstimmung ergab sich für u-Be bei  $T = 3$  eV und für c-Be bei  $T = 9$  eV.

Dies regte weitere Berechnungen im thermischen Nichtgleichgewicht an, um herauszufinden, ob sich hierdurch eine verbesserte Übereinstimmung mit den Experimenten ergeben. Die Berechnungen wurden dabei bei einer Ionentemperatur von  $T_i = 6$  und  $9$  eV und einer Elektronentemperatur von  $T = 12$  bzw.  $T = 13$  eV durchgeführt. Für u-Be ergab sich eine Übereinstimmung bei einer Ionentemperatur von  $T_i = 6$  eV, während für c-Be eine Übereinstimmung für  $T_i = 9$  eV sowohl im Gleichgewicht als auch im Nichtgleichgewicht erhalten wurde. Ob sich die Experimente wirklich im Nichtgleichgewicht befanden, muss in zukünftigen Experimenten ermittelt werden. Dazu eignen sich z.B. FELs, da diese eine bessere spektrale Auflösung und „ultra-high peak brilliance“ erreichen [179].



## 5. Bor

Das Element Bor, mit der Kernladungszahl 5, ist ein vielseitig einsetzbares Element, da es sehr spezielle physikalische Eigenschaften besitzt. So wird es in der Zündung von Airbags verwendet und auch für die Dotierung von Halbleitern wird es eingesetzt [180]. Als Bornitrit wird es zu einem sehr harten Material [181], vergleichbar zu Diamant und zu einem Supraleiter bei hohen Drücken [182]. Durch seinen hohen Neutronenstreuquerschnitt wird das  $^{10}\text{B}$  Isotop in Nuklearreaktoren eingesetzt. Aber trotz der vielen Anwendungsbereiche sind die mikroskopischen Eigenschaften relativ unbekannt. Was die stabilste Grundzustandsphase von Bor ist, war lange Zeit nicht eindeutig zu klären. Es wird angenommen, dass es die Struktur von  $\alpha\text{-B}$  [183] oder  $\beta\text{-B}$  [184] ist. Da sich die Schmelztemperaturen und Dichten von Bor je nach Phase zwischen  $T = 2340\text{ K}$  bis  $2520\text{ K}$  und  $\rho = 2.33\text{ g/cm}^3$  bis  $2.46\text{ g/cm}^3$  [184; 185] unterscheiden, können die Phasen nur schwer klassifiziert werden. In einem Experiment von 2011 [186] wurden Strukturuntersuchungen zu den jeweiligen Phasen angefertigt. Dabei wurde die  $\alpha\text{-B}$  Phase als die thermodynamisch stabile Phase bei niedrigen Temperaturen  $< 950\text{ K}$  identifiziert. Die Ergebnisse der Messpunkte sind in Abb. 5.1 zu sehen.

Die  $\alpha$ -rhomboedrischen bzw.  $\beta$ -rhomboedrischen Kristallstrukturen lassen sich als Hochdichte- bzw. Niedrigdichtephase für Bor ansehen [187]. Über die flüssige Phase von Bor ist auf Grund seines hohen Schmelzpunktes und seiner Reaktivität wenig bekannt. Daher liegt die Vermutung, dass sich dann entsprechend in der flüssigen Phase auch ein flüssig-flüssig-Phasenübergang stattfindet, nahe. Unter anderen dadurch, dass die besondere Struktur des Festkörpers mit ikosaedrischen und pentagonalen Pyramiden sich in der flüssigen Phase widerspiegeln und somit für verschiedene flüssige Phasen sorgen können. Was sich jedoch zeigte ist das flüssige Bor durch eine kurzreichweitige Ordnung charakterisiert wird, wie sie im Festkörper vorliegen [188].

In neueren Experimenten wurde das Hochtemperatur- und Dichteverhalten mittels Röntgen-Thomsonstreuung [72; 73] untersucht. Es handelt sich dabei um ein Schockwellen-Experiment, in dem die Borprobe komprimiert wird. Für die Probe ergibt sich eine Temperatur von  $T = 0.2\text{ eV}$ , und das unkomprimierte Bor wird von  $\rho = 2.46\text{ g/cm}^3$  zu  $\rho = 3.2 \pm 0.35\text{ g/cm}^3$  komprimiert [74]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einer Veröffentlichung zu Bor mitgearbeitet, in der Strukturmessungen an komprimiertem, flüssigem Bor vorgenommen wurden [74]. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem statischen Strukturfaktor und dem Ionfeature.

In diesem Kapitel werden die Resultate zu flüssigem Bor mit  $T = 2300\text{ K}$  mit denen

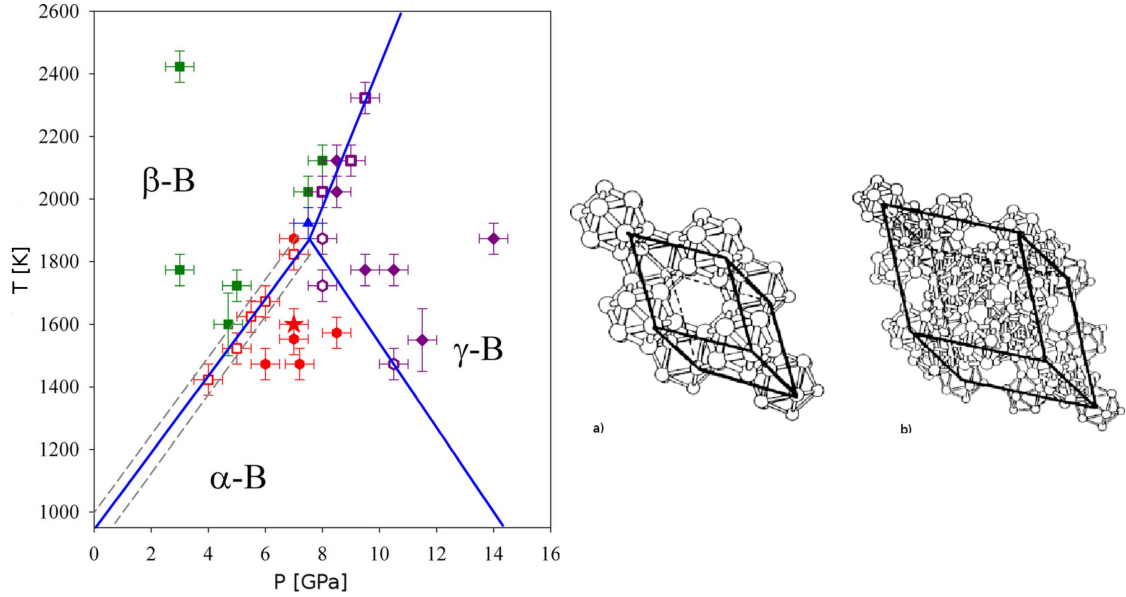


Abbildung 5.1.: Phasendiagramm für Bor nach [186]. Betrachtet werden die drei Phasen  $\alpha$ -B,  $\beta$ -B und  $\gamma$ -B. Alle Phasen bauen auf einem Ikosaeder auf. Im rechten Bild ist dies für  $\alpha$ -Bor (a) und  $\beta$ -Bor (b) dargestellt.  $\alpha$ -Bor besitzt dabei die einfachste Struktur, mit einem Ikosaeder an den Eckpunkten der rhomboedrischen Struktur.

von Bor bei  $T = 20000$  K bei einer Dichte von  $\rho = 3.2 \pm 0.35$  g/cm<sup>3</sup> verglichen. Hierbei soll gezeigt werden, wie sich die Paarverteilungsfunktion, der Strukturfaktor und das Ionfeature verändern. Für Bor muss bei der Berechnung anders als bei Beryllium vorgegangen werden. In der für diese Arbeit vorliegenden VASP Version liegt für Bor nur ein 3-Elektronenpotential vor. Daher lässt sich das Ionfeature nicht direkt aus der *ab-initio*-Simulation berechnen. Stattdessen werden der Ionenstrukturfaktor und der Formfaktor für das 3-Elektronenpotential in der FT-DFT-MD berechnet. Der Formfaktor für das 3-Elektronenpotential beinhaltet somit alle Informationen für die äußeren Elektronen. Dann wird mit dem ionischen Hartree-Fock-Formfaktor [157] kombiniert, um das Ionfeature zu berechnen. Wie die Berechnung der Abschirmwolke mit Hilfe des Elektronen-Ionenstrukturfaktors der freien Elektronen funktioniert, wurde für Beryllium in Kap. 4.2.2 gezeigt, so dass für Bor die gleiche Methode angewandt werden kann. Für das Ergebnis des Ionenstrukturfaktors hat es keinen Einfluss, wie in Kap. 4 gezeigt wurde. Das Ionfeature lässt sich hier nicht wie für Beryllium in einer vollen *ab-initio*-Simulation berechnen, sondern der ionische Formfaktor wird über den Hartree-Fock-Formfaktor [157] bestimmt und das Ionfeature anschließend aus den Formfaktoren und den Ionenstrukturfaktor berechnet.

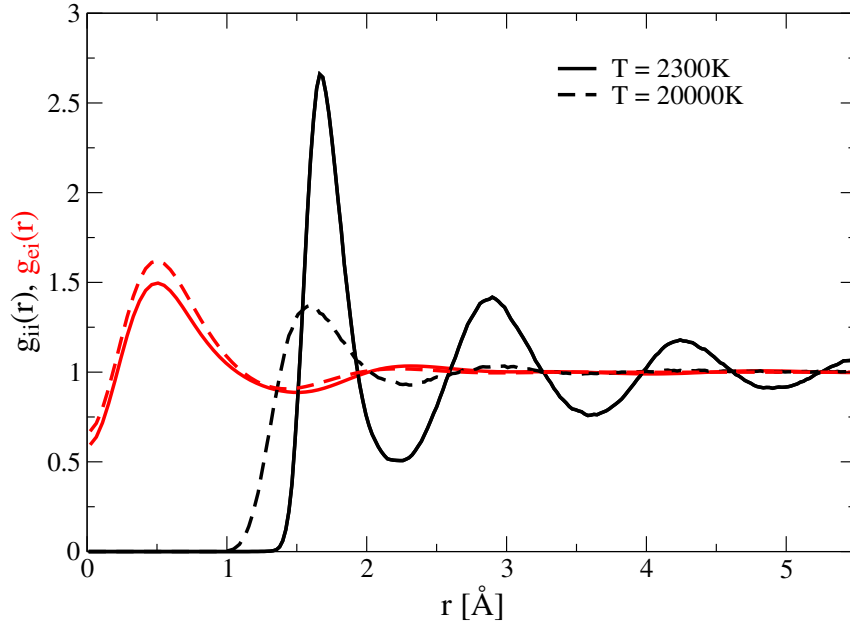


Abbildung 5.2.: Paarverteilungsfunktionen von flüssigem (durchgezogene Linien) und warmem dichtem Bor (gestrichelte Linien).

## 5.1. Struktureigenschaften von Bor

Zuerst werden die Resultate für die Ionen- und die Elektron-Ion Paarverteilungsfunktion betrachtet. Hierfür werden die Simulationen mit 256 Atomen bzw. 768 Elektronen in einer Box, bei einem „Cutoff“ von 800 eV am Baldereschi-Mittelwert-Punkt und einer Simulationsdauer von 2.5 ps bzw. 2 ps bei einem Zeitschritt von 0.4 fs bzw. 0.5 fs für  $T_{\text{liq}} = 2300\text{ K}$  bzw.  $T_{\text{wd}} = 20000\text{ K}$  durchgeführt. Bor befindet sich bei  $T_{\text{liq}} = 2300\text{ K}$  in der flüssigen Phase, daher wird dies im folgenden immer als flüssiges Bor bezeichnet. Auf Grund der hohen Temperatur von  $T_{\text{wd}} = 20000\text{ K} \approx 2\text{ eV}$  wird der andere Zustand warmes dichtes Bor genannt.

Aus Abb. 5.2 ist ersichtlich, dass sich Bor bei  $\rho = 3.2\text{ g/cm}^3$  und  $T_{\text{liq}}$  in der flüssigen Phase befindet. Im Vergleich zu einer Festkörperstruktur finden sich nicht nur in bestimmten Abständen Ionen, sondern es gibt eine erhöhte Wahrscheinlichkeit ein Ion im beliebigen Abstand  $r$  anzufinden. Es zeigt sich aber eine starke Korrelation der Ionen, was sich an den ausgeprägten Maxima und Minima abzeichnet. Je stärker die Korrelation der Ionen, desto größer fällt der Peak aus. Das erste stark ausgeprägte Maximum liegt bei  $r = 1.65\text{ \AA}$  und danach im regelmäßigen Abstand von rund  $1.2\text{ \AA}$ . Die sich wiederholende Struktur und die ausgeprägten aber verbreiteten Maxima zeigen, dass sich die vormalig vorhandene Festkörperstruktur aufgelöst hat, sich aber immer noch in der Verteilung widerspiegelt. Die freien Elektronen, über  $g_{ei}(r)$ , als Elektronen um ein Ion beschrieben, zeigen ihr erstes ausgeprägtes Maximum bei  $r = 0.5\text{ \AA}$ . Wird der Verlauf mit der Ion-Ion Paarverteilungsfunktion verglichen,

Tabelle 5.1.: Ergebnisse der isothermen Kompressibilität und die Werte des statischen Strukturfaktors  $S_{ii}$ ,  $S_{ei}$  und das Ionfeature  $S_{ee}^i$  für  $k \rightarrow 0$ .

$T$ / eV	$\kappa_T/10^{-4}$ kbar $^{-1}$	$\kappa_0/10^{-3}$ kbar $^{-1}$	$S_{ii}$	$S_{ee}^0$	$S_{ee}^i$
2300	2.667	18.237	0.0146	0.0253	0.365
20000	1.975	2.097	0.094	0.163	2.35

sind die freien Elektronen bei  $r = 1.5$  Å im Minimum, wenn die Wahrscheinlichkeit steigt ein Ion zu finden.

Werden diese Resultate mit warmen dichtem Bor bei  $T_{wd}$  verglichen, ist für die Paarverteilungsfunktion der Elektronen um die Ionen von den Positionen der Maxima und Minima kein Unterschied festzustellen. Es werden hierbei nur die freien Elektronen betrachtet, welche sich zwischen den Ionen frei bewegen können. Dies sorgt für das Maximum der Elektronen an den Positionen, in welchen die Ionenaufenthaltswahrscheinlichkeit minimal wird. Einzig das Maximum ist für  $T_{wd}$  ausgeprägter. Es zeigt sich also bei einer höheren Temperatur eine stärkere Konzentration der freien Elektronen um ein Ion. Die höhere Temperatur sorgt dafür, dass sich die kinetische Energie der Elektronen so weit erhöht.

Bei der Ion-Ion Paarverteilungsfunktion ergibt sich ein Maximum bei  $r = 1.5$  Å, danach zeigen sich kaum Minima oder Maxima, was einer schwächer korrelierten Flüssigkeit entspricht. Gleichzeitig ist das Maximum gegenüber dem flüssigen Bor  $r = 1.65$  Å verschoben. Die höhere kinetische Energie der Teilchen sorgt dafür, dass die Abstoßung der Teilchen untereinander nicht mehr so dominant wirkt. Außerdem wird der mittlere Abstand der Teilchen kleiner.

Als nächstes werden die Strukturfaktoren in Abb. 5.3 betrachtet. Für das flüssige Bor zeigt sich im Ion-Ion Strukturfaktor ein kleines Vormaximum bei  $k = 3.1$  Å $^{-1}$  und ein stark ausgeprägtes Maximum bei  $k = 4.8$  Å $^{-1}$ . Das erste Maximum ist ein Zeichen der starken langreichweitigen Korrelation der Teilchen, welche sich in der Ion-Ion Paarverteilungsfunktion Abb. 5.2, auch bei großen Radien widerspiegelt. Diese Maxima sind ein Zeichen der vorherigen festen Struktur, die sich in der flüssigen Phase auflösen und dann für eine Temperatur von  $T_{wd}$  verschwinden. In [74] werden die Strukturfaktoren für verschiedene Bedingungen vom Festkörper ausgehend bis zur flüssigen Phase gezeigt, dabei sieht man eine Entwicklung vom Festkörper zum flüssigen Bor. Das erste Maximum im Ion-Ion Strukturfaktor wurde in [188] als ein Zeichen für einen amorphen oder flüssigen Halbleiter interpretiert, also ein Strukturmerkmal, das aus der vorher existierenden Festkörperphase sich ins amorphe bzw. ins flüssige erhalten hat. Bei  $T_{wd}$  zeigt sich die geringere Korrelation der Ionen, wie sie an den weniger ausgeprägten Maxima in der Ion-Ion Paarverteilung zu sehen ist und sich nur noch ein ausgeprägtes Maximum bei  $k = 4.8$  Å $^{-1}$  ergibt.

Für den Elektron-Ion Strukturfaktor ist der Verlauf bei beiden Temperaturen ähn-

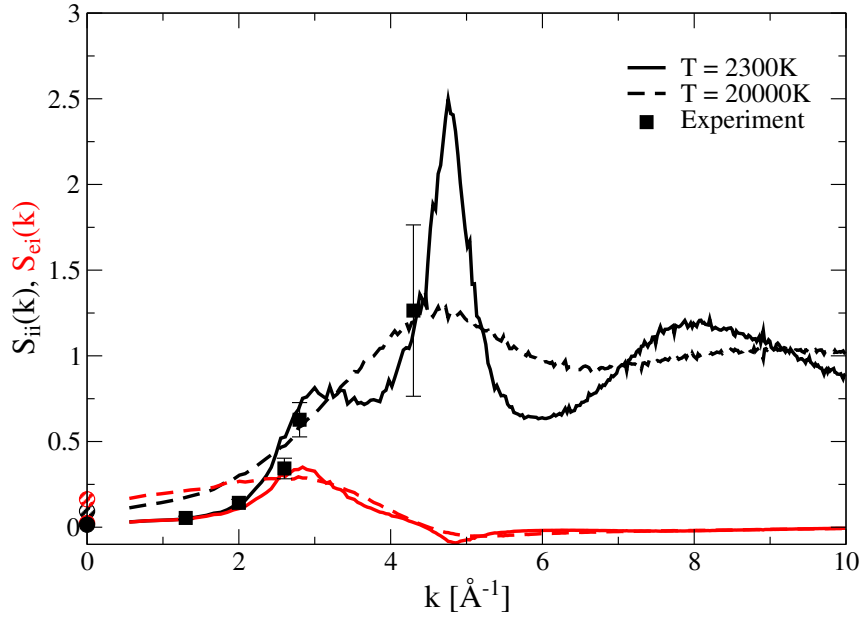


Abbildung 5.3.: Ion-Ion Strukturfaktor (schwarz) und Elektron-Ion Strukturfaktor (rot) in flüssigem (durchgezogene Linie) und warmem dichtem Bor (gestrichelte Linie) im Vergleich mit experimentellen Resultaten [74] (Quadrate) bei  $T_{\text{liq}}$ . Die Punkte bei  $k \rightarrow 0$  werden über die isotherme Kompressibilität berechnet.

lich. Es gibt bei beiden ein Minimum an der Stelle, an welcher sich der Ion-Ion Strukturfaktor im Maximum befindet und bei  $k = 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Es fällt auf, dass das Maximum mit dem ersten Vormaximum zusammenfällt. Im Grenzwert  $k \rightarrow 0$  zeigen sich für  $T_{\text{wd}}$  erhöhte Werte für die Struktur faktoren im Vergleich zu  $T_{\text{liq}}$ . Die schwarzen Quadrate sind die experimentellen Ergebnisse für den Ion-Ion Strukturfaktor, wie sie in [74] zu finden sind. Die Werte werden erhalten, indem aus den im Experiment erhaltenen Ionfeature und der analytischen Berechnung von  $q(k)$  und  $f_i(k)$  der Ion-Ion Strukturfaktor berechnet wird. Die Punkte bei  $k \rightarrow 0$  werden über die isotherme Kompressibilität berechnet und sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Zum einen führt eine Erhöhung der Temperatur zu einem Anstieg von  $S_{ii}(k \rightarrow 0)$  und  $S_{ei}(k \rightarrow 0)$ , zum anderen liegen die Werte in dem erwarteten Verläufen der Struktur faktoren für  $k \rightarrow 0$ .

Für diese Arbeit lag kein  $\text{all-}e^-$  Pseudopotential für Bor vor, daher lässt sich der ionische Formfaktor  $f_i(k)$  nicht wie für Beryllium mit der gezeigten Methode aus den Wellenfunktionen bestimmen. Die  $1s$ -Wellenfunktionen befinden sich im "frozen-core" und sind hier mit der in Kap. 3.4.2 präsentierten Methode in der DFT nicht extrahierbar, daher muss eine andere Methode angewandt werden. Die elektroni-

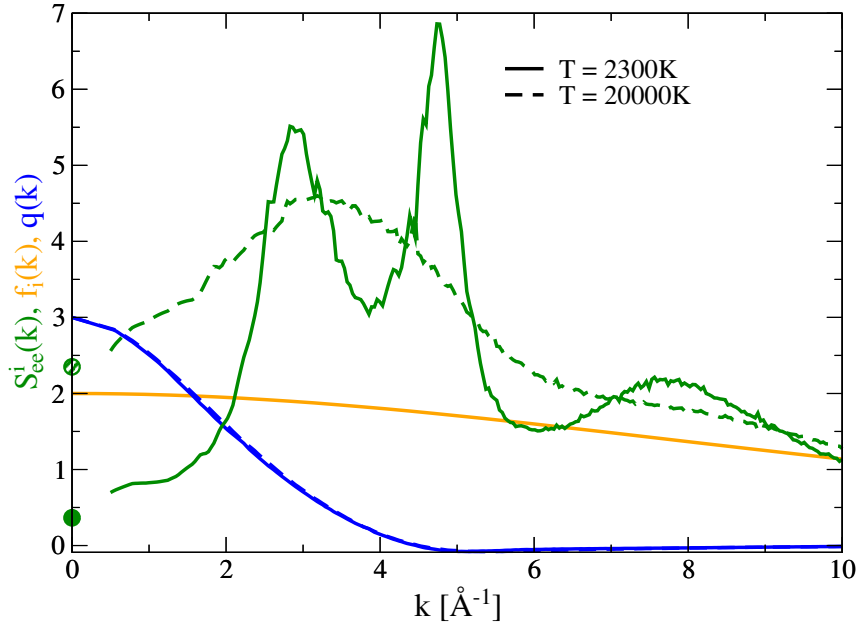


Abbildung 5.4.: Ionfeature für  $T_{\text{liq}}$  (durchgezogene Linie) und  $T_{\text{wd}}$  (gestrichelte Linie), sowie der ionische Hartree-Fock-Formfaktor (orange) [157] und der totale Formfaktor für das 3-Elektronen Pseudopotential (blau).

sche Struktur von Bor ist folgendermaßen aufgebaut:

$$1s^2 2s^2 2p^1. \quad (5.1)$$

Die  $1s$ -Wellenfunktionen lassen sich über Hartree-Fock-Rechnungen analytisch bestimmen [157], während sich die äußeren Wellenfunktionen über eine DFT beschreiben lassen. Hieraus lässt sich wieder der totale Formfaktor gewinnen,

$$N(k) = f_{1s}^{HF} + f_{2s^2 2p^1}^{DFT}, \quad (5.2)$$

und das Ionfeature berechnen. Auf diese Weise muss nur der ionische Formfaktor genähert werden.

Das resultierende Ionfeature und die Formfaktoren sind in Abb. 5.4 zu finden. Die Abschirmwolke  $q(k)$  weist für beide betrachteten Temperaturen ein nahezu identisches Verhalten auf. Bei warmem dichtem Bor lässt sich im Bereich  $0.8 < k < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  eine leicht höhere Abschirmung beobachten als für flüssiges Bor. Durch die erhöhte Elektronentemperatur besitzen die Elektronen eine höhere kinetische Energie. Dies führt dazu, dass sie in der Abschirmwolke stärker verschmiert sind bzw. einen größeren Bereich abdecken. Beim Ionfeature bewirkt die starke Korrelation des Ionensystems, vgl. Abb. 5.3, dass sich für flüssiges Bor ein Maximum bei  $k = 3.1 \text{ \AA}^{-1}$  und ein stark ausgeprägtes Maximum bei  $k = 4.6 \text{ \AA}^{-1}$  ergibt. Für warmes dichtes Bor sind die beiden Maxima verschwunden und es gibt nur noch ein Hauptmaximum

bei  $k = 3.9 \text{ \AA}^{-1}$ , welches das Auflösen der vorhandenen Struktur bei flüssigen Bor im Ion-Ion Strukturfaktor bestätigt.

## 5.2. Zusammenfassung zu Bor

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse von flüssigem und warmem dichtem Bor verglichen. Hierbei wurden die Eigenschaften der Paarverteilungsfunktion, des Ionenstrukturfaktors und des Ionfeatures diskutiert. In der Paarverteilungsfunktion waren starke Korrelationen mit ausgeprägten Maxima für die flüssige Phase zu finden, die sich für warmes dichtes Bor nicht mehr finden ließen.

Der berechnete Ion-Ion Strukturfaktor zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [74]. Die Struktur des flüssigen Ion-Ion Strukturfaktor mit einem ausgeprägten schmalen Hauptmaxima und einem kleinen Vormaximum lässt darauf schließen, dass sich eine amorphe Struktur wie etwa ein amorpher oder vormals flüssiger Halbleiter [188] unter diesen Bedingungen ergeben hat. Diese Struktur war im warmen dichten Bor nicht mehr zu sehen.

Für das Ionfeature wurden die Formfaktoren getrennt betrachtet und der totale Formfaktor berechnet, indem  $1s$ -Elektronen im System mit einer Hartree-Fock-Methode ermittelt wurden und die äußeren  $2s^2 2p^1$  Elektronen mittels der DFT berechnet wurden. Die Formfaktoren ließen sich mit dem Ion-Ion Strukturfaktor zum Ionfeature zusammenführen. Hier zeigte sich für das flüssige Bor, wie beim Ion-Ion Strukturfaktor für kleine  $k$ -Werte,  $k < 5.5 \text{ \AA}^{-1}$  ein doppeltes Maximum, welches für warmes dichtes Bor verschwindet. Das doppelte Maxima ist auf das Vormaximum im Ion-Ion Strukturfaktor zurückzuführen.

Die Berechnung über eine *ab-initio*-Simulation ist eine Möglichkeit, mit der sich auch komplexe Strukturen wie die von Bor beschreiben lassen. Der berechnete Ion-Ion Strukturfaktor spiegelt den Verlauf der experimentellen Ergebnisse gut wieder. Da für die *ab-initio*-Simulation nur ein  $3e^-$ -Potential vorlag und keines für alle Elektronen, konnte das Ionfeature nicht komplett mit der FT-DFT-MD berechnet werden. Dieser Einfluss sollte in Folgearbeiten weiter untersucht werden.





## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Beschreibung und das Verständnis der Röntgen-Thomsonstreuung spielt eine wichtige Rolle in der Diagnostik warmer dichter Materie. Das Spektrum experimentell zu messen und theoretisch zu beschreiben, ist dabei eine komplizierte Aufgabe. Eines der am häufigsten genutzten Modelle zur Beschreibung der Röntgen-Thomsonstreuung ist die Abhängigkeit vom dynamischen Strukturfaktor nach Chihara [68; 69]. Durch die Möglichkeit, die Bewegung der Ionen in einer FT-DFT-MD-Simulation direkt zu beobachten, kann die Struktur von warmer dichter Materie untersucht werden. Ziel ist es dabei eine Beschreibung des Strukturfaktors mittels einer FT-DFT-MD-Simulation zu ermöglichen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden FT-DFT-MD-Simulationen für Beryllium und Bor durchgeführt, aus den Simulationen wurde der Strukturfaktor berechnet und mit Experimenten verglichen. Zunächst war das Ziel, den dynamischen Strukturfaktor der freien Elektronen mittels einer FT-DFT-MD-Simulation zu beschreiben. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der vollständigen Berechnung des Ionfeatures in einer FT-DFT-MD-Simulation.

### 6.1. Ergebnisse der Arbeit

Es wurde ein Modell zur Berechnung des dynamischen Strukturfaktors der freien Elektronen unter Ausnutzung des Fluktuations-Dissipations-Theorems (FDT) mittels einer FT-DFT-MD vorgestellt. Hierfür wird die Leitfähigkeit einer solchen Simulation und über die Kramers-Kronig-Relation die dielektrische Funktion bestimmt. In der Berechnung über die FT-DFT-MD-Simulation wird jedoch keine  $k$ -Abhängigkeit erhalten. Dieses Problem konnte umgangen werden, indem mittels des Drude-Modells aus der elektrischen Leitfähigkeit eine Stoßfrequenz ermittelt wurde, welche mit dem Mermin-Ansatz zur MA-AICF verknüpft wurde. Beim Vergleich der MA-AICF mit dem Ergebnis der FT-DFT-MD ergaben sich für beide Methoden die gleichen Ergebnisse. Dies wurde als Bestätigung genommen, die MA-AICF für endliche  $k$ -Werte zu verwenden. Die Ergebnisse wurden mit Spektren der BMA verglichen. Hierbei zeigte sich für die Berechnung über die MA-AICF eine erhöhte Verbreiterung der Plasmonmaxima.

Anschließend wurde gezeigt, wie sich das Ionfeature vollständig mittels einer FT-DFT-MD-Simulation berechnen lässt. Für Beryllium lag ein Pseudopotential vor,

in welchem alle Elektronen in der DFT betrachtet werden konnten. Somit gibt es eine Methode, mit welcher sich das Ionfeature und die Formfaktoren für Beryllium komplett und ohne weitere Näherungen aus einer FT-DFT-MD-Simulation gewinnen lassen. Die Formfaktoren wurden in dieser Arbeit bei Temperaturen von 3 bis 13 eV und Dichten von  $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$  berechnet. Die erhaltenen Formfaktoren wurden mit dem ionischen Formfaktor, der über eine analytische Methode [70; 157; 158] erhalten wurde, verglichen. Der analytische Formfaktor weist dabei eine stärkere Korrelation auf und weicht stark vom FT-DFT-MD Formfaktor ab. Dies lässt sich auf die Berechnung des analytischen Formfaktors zurückführen, dieser wird z.B. mittels der Hartree-Fock-Methode für ein isoliertes Atom berechnet. Die verwendeten Bedingungen für den Formfaktor liegen aber bei Festkörperdichten und Temperaturen im eV Bereich, was bei der Anwendung beachtet werden muss und ein Grund für die Abweichung sein kann. Hierzu sind aber noch weitere Untersuchungen (speziell Experimentelle) notwendig.

Für Beryllium wurden Berechnungen zu zwei verschiedenen Experimenten [48; 53] (u-Be:  $\rho = 1.85 \text{ c/cm}^3$ ,  $T = 12 \text{ eV}$  und c-Be:  $\rho = 5.5 \text{ c/cm}^3$ ,  $T = 13 \text{ eV}$ ) durchgeführt. Dabei wurde als erstes die elektrische Leitfähigkeit berechnet, wobei sich zeigte, dass die Anregung der K-Schale bei ungefähr 85 eV stattfindet. Damit weicht sie von dem erwarteten Wert von 112 eV [167] ab, was in diesem Fall auf das verwendete xc-Funktional der DFT zurückzuführen ist. In dieser Arbeit wurde das PBE-Funktional [33] verwendet, welches die Bandlücke unterschätzt. Um hier genauere Ergebnisse zu erzielen, sollte das HSE-Funktional [34] verwendet werden. Aus der elektrischen Leitfähigkeit wurde die dielektrische Funktion über die Kramers-Kronig-Relation erhalten. Über einen Fit mit dem Drude-Modell an die elektrische Leitfähigkeit wurden die statische und dynamische Stoßfrequenz berechnet. Mit der DFT dielektrischen Funktion und der MA-AICF wurde der dynamische Strukturfaktor der freien Elektronen berechnet. Diese Ergebnisse wurden mit den Spektren der BMA verglichen. Hierbei ergibt sich für die MA-AICF eine starke Verbreiterung im Vergleich zur BMA. Dies lässt sich auf die systematische Berücksichtigung von Quanten- und Korrelationseffekten in der FT-DFT-MD-Simulation, die über die Störungstheorie hinausgehen, zurückführen.

Bei der Berechnung mit der dynamischen Stoßfrequenz spielten die Übergänge der K-Schale eine wichtige Rolle. Für u-Be zeigte sich bei der Berechnung mit der dynamischen Stoßfrequenz in den Plasmonmaxima keine Abweichung, erst bei hohen Frequenzen zeigt sich der Einfluss der Anregung der K-Schale, und es ist beim ca. 4.5-fachen der Plasmafrequenz für alle betrachteten Streuwinkel eine Anregung zu sehen. Für c-Be ändert sich das Verhalten des dynamischen Strukturfaktors der freien Elektronen durch die erhöhte Kompression dahingehend, dass die Anregung der K-Schale mit den Plasmonen zusammenfällt.

Anschließend wurde der statische Ion-Ion Strukturfaktor und das Ionfeature mit den Formfaktoren betrachtet. Das Ionfeature wurde dabei mit vorhandenen Experimenten verglichen. Es zeigte sich eine signifikante Abweichung zwischen den

theoretischen und experimentellen Werten. Daher wurde eine Neubewertung der experimentellen Werte vorgenommen und die theoretischen Kurven für verschiedene Temperaturen berechnet, um das Verhalten und die Abweichung zu erklären. Für die Formfaktoren zeigte sich, dass die verschiedenen Temperaturen einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Verlauf ausüben. Die weiterhin vorhandene Abweichung zwischen Experiment und Theorie regte weitere Simulationen mit verschiedener Elektronen- und Ionentemperatur an. Bei den Zwei-Temperaturrechnungen zeigte sich eine Übereinstimmung mit den Experimenten für u-Be, bei c-Be ist der Einfluss der Zwei-Temperaturrechnung nicht so klar. Hier ergab sich die beste Übereinstimmung bei einer Gleichgewichtstemperatur von  $T_{i/e} = 9$  eV. Für u-Be lässt sich daher der Schluss ziehen, dass im Experiment möglicherweise ein Zustand im Nichtgleichgewicht erzeugt wurde.

Für Bor wurden einmal Berechnungen zu einem Experiment [73] bei einer Temperatur  $T = 2300$  K und einer Dichte von  $\rho = 3.2$  g/cm<sup>3</sup> durchgeführt, hier als flüssiges Bor bezeichnet. Zudem erfolgten Berechnungen im Bereich der warmen dichten Materie bei einer Temperatur  $T = 20000$  K und einer Dichte  $\rho = 3.2$  g/cm<sup>3</sup>, hier als warmes dichtes Bor bezeichnet. Dazu wurde zuerst die Paarverteilungsfunktionen berechnet und miteinander verglichen. Für das flüssige Bor zeigte sich für die Ion-Ion Paarverteilungsfunktion eine starke Korrelation, die noch von der Festkörperstruktur stammten. Für das warme dichte Bor zeigten sich schwächer ausgeprägte Maxima.

Weiter wurde der Ion-Ion Strukturfaktor und das Ionfeature berechnet. Der Ion-Ion Strukturfaktor vom flüssigen Bor zeigte dabei ein kleines Vormaximum und dann ein ausgeprägtes schmales Hauptmaximum. Das Nebenmaximum wurde als ein Hinweis auf eine amorphe bzw. als Struktur eines flüssigen Halbleiters gedeutet [188]. Weiterhin wurde er mit experimentellen Werten verglichen. Dabei ergab sich eine Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der theoretischen berechneten Kurve.

In dieser Arbeit wurde erstmals gezeigt, wie das Ionfeature komplett mit einer FT-DFT-MD-Simulation berechnet wird und sich das FDT mit einer FT-DFT-MD-Simulation ausnutzen lässt. Die Ergebnisse für das Ionfeature bei Beryllium zeigten bei Vergleichen mit Experimenten [16; 48; 53; 71] eine Abweichung, die sich aber bei einer Betrachtung mit einer anderen Gleichgewichtstemperatur [53] oder einem möglichen entstandenen 2-Temperaturesystem [48] erklären ließen. Es wurde gezeigt, dass sich mit der FT-DFT-MD verschiedene Struktureigenschaften verschiedener Materialien beschreiben ließen.

## 6.2. Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Grundstein zur Bestimmung des dynamischen Strukturfaktor der freien Elektronen mit Hilfe einer FT-DFT-MD-Simulation gelegt. Jedoch

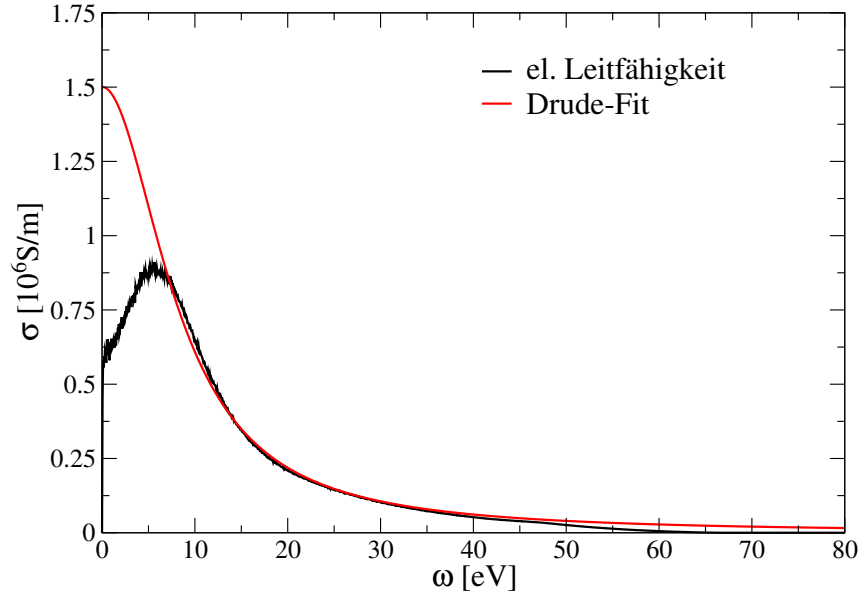


Abbildung 6.1.: Elektrische Leitfähigkeit für Bor bei  $\rho = 3.2 \text{ g/cm}^3$  und  $T = 3200 \text{ K}$  in schwarz, der Drude-Fit wurde in rot hinzugefügt.

zeigen sich in der hier präsentierten Methode auch einige Schwächen. So lässt sich die Stoßfrequenz nur erhalten, wenn die elektrische Leitfähigkeit ein ideales Drude-Verhalten aufweist. Aus diesen Grund lässt sich für Bor der dynamische Strukturfaktor unter den in dieser Arbeit betrachteten Bedingungen nicht berechnen. In Abb. 6.1 ist die elektrische Leitfähigkeit für Bor zu sehen. Es zeigt sich für kleine Frequenzen  $\omega < 10 \text{ eV}$  keine Übereinstimmung zwischen dem Drude-Fit und der berechneten Kurve. Um dennoch die in dieser Arbeit vorgestellte Methode über die MA-AICF zu nutzen, ist die Verwendung eines Fits an die Leitfähigkeit, der ein nicht-Drude-Verhalten erklärt. Eine Möglichkeit ist es, über die Momententheorie der Frequenzmomente der elektrischen Leitfähigkeit [189; 190] ein nicht-Drude-Verhalten zu bestimmen, oder das Drude-Smith-Modell [191] zu verwenden, in welchem das klassische Drude-Modell durch eine Mitführung von Stößen erweitert wird.

Anstatt einen speziellen Fit an die Leitfähigkeit durchzuführen, wird in [57] die Stoßfrequenz durch den Vergleich verschiedener dielektrischer Funktionen gewonnen. Dabei wird die Stoßfrequenz erhalten, indem die aus einem Experiment gewonnene dielektrische Funktion mit der dielektrischen Funktion aus dem Mermin-Ansatz [89] verglichen wird. Die Stoßfrequenz wird als Variable genutzt um die Mermin-dielektrische Funktion zu variieren, bis der Wert mit der experimentell ermittelten übereinstimmt. Diese Methode lässt sich analog auf die dielektrische Funktion  $\epsilon^{DFT}(k=0, \omega)$  aus einer FT-DFT-MD-Simulation, und die dielektrische Funktion aus dem Mermin-Ansatz  $\epsilon^M(k=0, \omega; \nu)$  anwenden. Im Mermin-Ansatz wird die Stoßfrequenz  $\nu(\omega)$  variiert, bis sich  $\epsilon^{DFT}(k=0, \omega) \approx \epsilon^M(k=0, \omega; \nu)$  ergibt. Die so erhaltene Stoßfrequenz besitzt somit, im Vergleich zur Stoßfrequenz aus dem Drude-Fit, einen Real- und einen Imaginärteil. Die Berechnung der Stoßfrequenz er-

laubt es, den dynamischen Strukturfaktor der freien Elektronen im Prinzip für jede FT-DFT-MD-Simulation zu berechnen.

In [192] wird eine zeitabhängige FT-DFT-MD (TDDFT) verwendet, um den dynamischen Strukturfaktor für Beryllium zu berechnen. Dies bewirkt eine kleine Störung der Elektronen, was eine Reaktion der Elektronendichte hervorruft. Auf diese Weise lässt sich der dynamische Strukturfaktor berechnen, ohne dass eine Trennung zwischen gebundenen und freien Elektronen gemacht wird, also alle Elektronen für den Strukturfaktor den gleichen Einfluss haben.

Die Berechnung des Ionfeatures in einer FT-DFT-MD-Simulation ist ein wesentlicher Fortschritt für zukünftige Rechnungen, da das Ionfeature ohne Näherungen bis auf die Wahl des xc-Funktional für den totalen Formfaktor  $N(k)$  und dem Ion-Ion Strukturfaktor  $S_{ii}(k)$ , in der DFT berechnet werden kann. Jedoch wird hierfür ein Pseudopotential für die FT-DFT-MD-Simulation benötigt, welches alle Elektronen einzeln berücksichtigt. Für zukünftige Betrachtungen für warme dichte Materie muss der ionische Formfaktor besondere Beachtung erfahren, da sich zeigt, dass das häufig verwendete Modell des atomaren und ionischen Formfaktors [70; 157; 158] in warmer dichter Materie große Abweichungen von den DFT Resultaten aus dieser Arbeit aufweist.

Um auszuschließen, dass diese Abweichung durch die FT-DFT-MD-Simulation bedingt sind, sollten DFT-Berechnungen für 1 Atom in einer Zelle durchgeführt werden. Für die Berechnung lassen sich die Elektronen pro Atom festlegen, so dass der totale Formfaktor für ein atomares System wie beim Hartree-Fock-Formfaktor berechnet werden kann. Für Beryllium lässt sich auch ein zweifach ionisiertes System betrachten, so dass man mit dem  $\text{Be}^{2+}$  Hartree-Fock-Formfaktor vergleichen kann. Für ein atomares System sollte die FT-DFT-MD das gleiche Ergebnis wie die Hartree-Fock-Rechnungen liefern. In diesem Fall waren die Ergebnisse, die für den Formfaktor in der warmen dichten Materie erhalten wurden, verlässlich. Eine erste Beispielrechnung für den ionischen Formfaktor wird in Abb. 6.2 gezeigt. Das DFT-Resultat nähert sich dem Hartree-Fock-Ergebnis mit steigender Boxgröße an. Die Ergebnisse stellen jedoch nur vorläufige Rechnungen dar. Ab einer Boxlänge von  $r = 40 \text{ \AA}$  ergeben sich starke Fluktuationen, die bei steigender Boxlänge bei kleineren  $k$ -Werten auftreten. Diese Fluktuationen sind durch die Simulationsparameter bedingt, gleichzeitig werden die Simulationen bei großen Längen vom Speicherbedarf her sehr anspruchsvoll.

Eine weiterer Aspekt für die Betrachtung des Formfaktors ist die Nutzung eines anderen Funktional, z.B. das HSE statt des PBE Funktional, um die Bandlücke genauer zu beschreiben.

Die Klärung dieser Frage ist zum Beispiel für das Ionfeature, das zu Aluminium ermittelt wurde [175] interessant. Hier stimmen die ermittelten Werte noch nicht mit denen einer *ab-initio*-Simulation überein. Ein Grund dafür könnte in dem verwendeten ionischen Formfaktor liegen und sollte in fortführenden Arbeiten festgestellt werden.

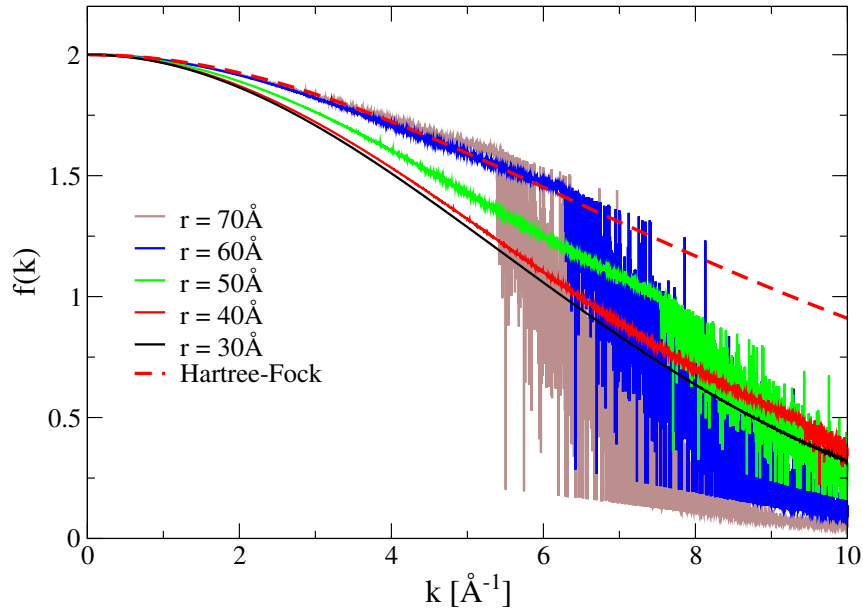


Abbildung 6.2.: Berechnung des ionischen Formfaktors für ein 2-fach ionisiertes Berylliumatom bei einer Temperatur von  $T = 0.01$  eV und einem "Cutoff-Energie" von 2400 eV. Bei steigender Boxlänge nähert sich das FT-DFT-MD-Resultat dem Hartree-Fock Ergebnis an.

Die Untersuchung von Beryllium bleibt weiterhin interessant. So stellt sich die Frage, ob in den Experimenten [16; 48; 53; 71] Zwei-Temperatursysteme erzeugt wurden. Hier sind weitere Experimente mit einer höheren spektralen Auflösung notwendig, um das Verhalten für kleine  $k$ -Werte zu untersuchen, wie es moderne Laser, wie z.B. der LCLS ermöglichen [179].

In der Fusionsforschung findet Beryllium weiterhin als Ablator Anwendung [193; 194], wofür die Kenntnis des Verhaltens im Bereich der warmen dichten Materie entscheidend ist. Im Jahr 2016 wurde an stark (bis zu 30-fach) komprimiertem Beryllium am NIF ein Experiment durchgeführt. Somit bleibt Beryllium ein wichtiges Material, was weiterhin experimentell untersucht wird und auch theoretischer Aufmerksamkeit bedarf.

# A. Anhang

## A.1. Drude-Formel

Aus der DFT wird über die Kubo-Greenwood Formel Gl. (2.33) nur der Realteil der elektrischen Leitfähigkeit berechnet. Der Imaginärteil lässt sich mit Hilfe der Kramers-Kronig Relation gewinnen. In Kap. 2.6.3 wird die Drude-Formel, Gl. (2.41), vorgestellt, mit welcher sich die Leitfähigkeit annähern lässt. Hier wird der Imaginärteil auch aus der Kramers-Kronig Relation gewonnen oder aber über die Betrachtung und Trennung der Drude-Formel Gl. (2.33) in Real- und Imaginärteil. Diese Rechnung wird hier einmal für den statischen Fall und einmal für den dynamischen Fall vorgestellt. Zur Vereinfachung wird im Folgenden der Realteil mit einer tiefgestellten 1 und der Imaginärteil mit einer tiefgestellten 2 gekennzeichnet.

### A.1.1. Statischer Fall

Ausgangspunkt ist der Realteil der Drude-Formel aus Gl. (2.42)

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} . \quad (\text{A.1})$$

Aus dieser wird über der Kramers-Kronig Relation der Imaginärteil bestimmt:

$$\begin{aligned} \sigma_2(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \int \frac{\sigma_0 \omega \, d\bar{\omega}}{(1 + \bar{\omega}^2 \tau^2)(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \\ &= +\frac{2}{\pi} \frac{\sigma_0 \omega}{\tau^2} \int \frac{d\bar{\omega}}{(1/\tau^2 + \bar{\omega}^2)(\omega^2 - \bar{\omega}^2)} \\ &= \frac{2}{\pi} \frac{\sigma_0 \omega}{\tau^2} \frac{\pi (1/2)^{-1} + 1/\omega \cos(\pi/2)}{1/\tau^2 + \omega^2} \operatorname{cosec}(\pi/2) \\ \sigma_2(\omega) &= \frac{\sigma_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} . \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Einen etwas schnelleren Weg stellt die Trennung der Formel (2.41) in Real- und Imaginärteil dar:

$$\begin{aligned}\sigma^D(\omega) &= \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad \left| \cdot \frac{1 + i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \right. \\ &= \frac{\sigma_0 + i\omega\tau\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} \\ &= \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} .\end{aligned}\tag{A.3}$$

Beide Wege führen in diesem Fall zum gleichen Ergebnis, womit gezeigt ist, dass für den Real- und Imaginärteil der elektrischen Leitfähigkeit der Drude-Formalismus angewendet werden kann.

### A.1.2. Dynamischer Fall

Für den dynamischen Fall wird die komplexe Leitfähigkeit und die komplexe dynamische Stoßfrequenz betrachtet. Zur Vereinfachung wird die Abhängigkeit von  $\omega$  ( $\nu_{1,2}(\omega), \sigma_{1,2}(\omega) \rightarrow \nu_{1,2}, \sigma_{1,2}$ ) nicht mehr mitgeschrieben. Ausgangspunkt ist wieder Gl. (2.41):

$$\begin{aligned}\sigma_1 + i\sigma_2 &= \frac{\epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2}{\nu_1 + i\nu_2 - i\omega} = \frac{\epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2 [\nu_1 + i(\nu_2 - \omega)]}{\nu_1^2 + (\nu_2 - \omega)^2} \\ &= \frac{\epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2\nu_1}{\nu_1^2 + (\nu_2 - \omega)^2} - i \frac{\epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2(\nu_2 - \omega)}{\nu_1^2 + (\nu_2 - \omega)^2} .\end{aligned}$$

Aus dieser Rechnung ergeben sich nun der Real- und Imaginärteil zu

$$\sigma_1 = \frac{\epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2\nu_1}{\nu_1^2 + (\nu_2 - \omega)^2} \quad , \quad \sigma_2 = -\frac{\epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2(\nu_2 - \omega)}{\nu_1^2 + (\nu_2 - \omega)^2} .\tag{A.4}$$

Hier ergeben sich gekoppelte Funktionen, da  $\nu_{1,2}$  jeweils in  $\sigma_{1,2}$  existieren. Das Ziel ist es, diese nun zu entkoppeln und eine Abhängigkeit der einzelnen Stoßfrequenzen von  $\sigma_{1,2}$  zu finden. Als erstes werden die Funktionen in Gl. (A.4) nach  $\nu_{1,2}$  umgestellt:

$$\begin{aligned}\nu_1^2 + (\nu_2 - \omega)^2 &= \epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2 \frac{\nu_1}{\sigma_1} \quad , \quad \nu_1^2 + (\nu_2 - \omega)^2 = -\epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2 \frac{\nu_2 - \omega}{\sigma_2} \\ \Rightarrow \epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2 \frac{\nu_1}{\sigma_1} + \epsilon_0\omega_{\text{pl}}^2 \frac{\nu_2 - \omega}{\sigma_2} &= 0 .\end{aligned}\tag{A.5}$$

Dies führt zu der Darstellung

$$\nu_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}(\omega - \nu_2)\tag{A.6}$$



für die Stoßfrequenz. Dieses Ergebnis wird als nächstes in Gl. (A.5) eingesetzt

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}(\omega - \nu_2)^2 + (\nu_2 - \omega)^2 &= \epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \frac{\omega - \nu_2}{\sigma_2} \\ \rightarrow (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)\omega^2 + (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)\nu_2^2 - 2\omega(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)\nu_2 &= \epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \sigma_2 (\omega - \nu_2) \\ \nu_2^2 - 2\omega\nu_2 + \omega^2 &= \frac{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \sigma_2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} (\omega - \nu_2). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Diese Gleichung lässt sich so umschreiben, dass sich die quadratische Erweiterung anwenden lässt:

$$\nu_2^2 + \left[ \underbrace{\frac{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \sigma_2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}_{\alpha} - 2\omega \right] \nu_2 + \omega^2 - \underbrace{\frac{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \sigma_2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}_{\alpha} \omega = 0. \quad (\text{A.8})$$

Angewandt ergeben sich zwei mögliche Lösungen für die imaginäre Stoßfrequenz:

$$\begin{aligned} \nu_2 &= -\frac{\alpha}{2} + \omega \pm \left( \frac{(\alpha - 2\omega)^2}{4} - \omega^2 + \alpha\omega \right)^{1/2} \\ &= -\frac{\alpha}{2} + \omega \pm \frac{\alpha}{2} = \begin{cases} \omega \\ -\alpha + \omega \end{cases}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Diese werden in Gl. (A.6) eingesetzt, um den Wert für  $\nu_1$  zu erhalten:

$$\nu_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}(\omega - \nu_2) = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left( \omega - \begin{cases} \omega \\ -\alpha + \omega \end{cases} \right). \quad (\text{A.10})$$

Der Fall  $\nu_2 = \omega$  entfällt, da sonst das unphysikalische Ergebnis einer nicht existierenden realen Stoßfrequenz auftaucht. Zusammengefasst berechnen sich die dynamische Stoßfrequenzen aus

$$\nu_2 = -\frac{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \sigma_2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} + \omega, \quad (\text{A.11})$$

$$\nu_1 = \frac{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2 \sigma_1}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}. \quad (\text{A.12})$$

Die Leitfähigkeiten  $\sigma_{1,2}$  erhält man aus der Kubo-Greenwood-Formel (2.33) und der Kramers-Kronig-Relation (2.34).

## A.2. Die Isotherme Kompressibilität

Die Berechnung der isothermen Kompressibilität wurde in Gl. (3.34) gezeigt:

$$S_{ii}(k \rightarrow 0) = -\frac{n_i k_B T_i}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\kappa_T}{\kappa_0}. \quad (\text{A.13})$$

An dieser Stelle soll das Prinzip einmal genauer vorgestellt werden. Die isotherme Kompressibilität des idealen Gases  $\kappa_0 = (n_i k_B T_i)^{-1}$  lässt sich aus einer FT-DFT-MD-Simulation gut berechnen, da die Ionentemperatur  $T_i$  und die Ionendichte  $n_i$  als Simulationsparameter vorgegeben werden. Es wird nur noch ein konvergierter Simulationslauf benötigt. Die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T = -\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$ , wird mit der Dichte  $\rho = \frac{m}{V}$  verknüpft, so dass

$$\kappa_T = -\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T,N} \quad (\text{A.14})$$

gilt. Zur Berechnung von Gl. (A.14) werden in dieser Arbeit für Beryllium und Bor Simulationen mit 64 Teilchen am Baldereschi-Mittelwert-Punkt bei fünf verschiedenen Dichten durchgeführt. In Abb. A.1 ist die Regression für Beryllium bei  $T = 6$  eV und einer Variation um die Dichte von  $\rho = 5.5$  g/cm<sup>3</sup> dargestellt. Mittels der Regressionskurve ergibt sich der Graph für  $\frac{\partial P}{\partial \rho} = 5127.8 \frac{\text{kbar}}{\text{g/cm}^3}$ . Hieraus lässt sich die isotherme Kompressibilität zu  $\kappa_T = 3.5457 \cdot 10^{-5}$  kbar<sup>-1</sup> berechnen. Diese Variante wird dann für alle Berechnungen, in welcher die isotherme Kompressibilität berechnet wird, angewandt.

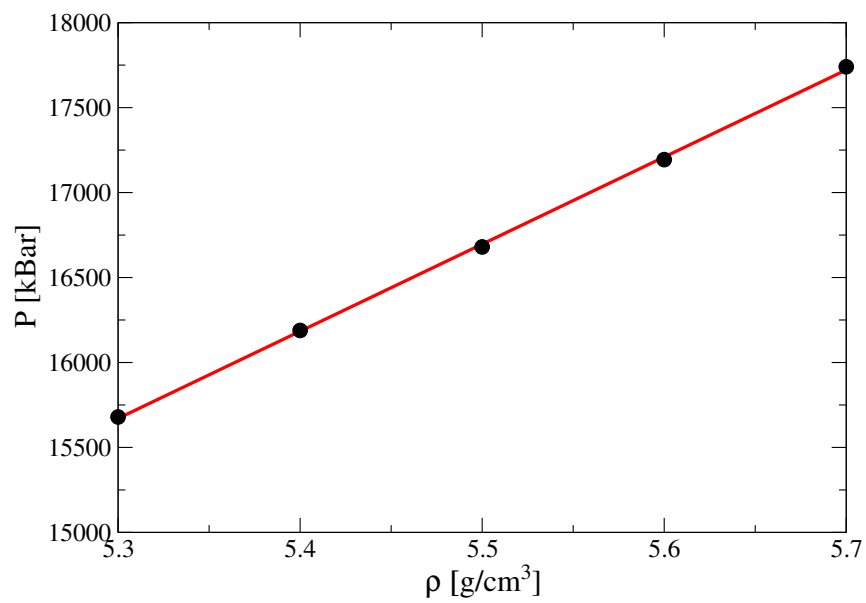


Abbildung A.1.: Regressionsgrade (rot) für den Druck in Abhängigkeit von der Dichte. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Simulationswerte.



## B. Literaturverzeichnis

- [1] B. Holst, N. Nettelmann, and R. Redmer. Equation of state for dense hydrogen and plasma phase transition. *Contributions to Plasma Physics*, 47(4-5):368–374, 2007.
- [2] Nadine Nettelmann, Bastian Holst, André Kietzmann, Martin French, Ronald Redmer, and David Blaschke. Ab initio equation of state data for hydrogen, helium, and water and the internal structure of jupiter. *The Astrophysical Journal*, 683(2):1217, 2008.
- [3] Jonathan J. Fortney and Nadine Nettelmann. The interior structure, composition, and evolution of giant planets. *Space Science Reviews*, 152(1):423–447, 2009.
- [4] N. Nettelmann, R. Helled, J.J. Fortney, and R. Redmer. New indication for a dichotomy in the interior structure of uranus and neptune from the application of modified shape and rotation data. *Planetary and Space Science*, 77:143 – 151, 2013. Surfaces, atmospheres and magnetospheres of the outer planets and their satellites and ring systems: Part {VIII}.
- [5] Robert Püstow, Nadine Nettelmann, Winfried Lorenzen, and Ronald Redmer. H/he demixing and the cooling behavior of saturn. *Icarus*, 267:323 – 333, 2016.
- [6] Tristan Guillot. Interiors of giant planets inside and outside the solar system. *Science*, 286(5437):72–77, 1999.
- [7] D. Saumon, G. Chabrier, D. J. Wagner, and X. Xie. Modeling pressure-ionization of hydrogen in the context of astrophysics. *High Pressure Research*, 16(5-6):331–343, 2000.
- [8] N. Nettelmann, R. Redmer, and D. Blaschke. Warm dense matter in giant planets and exoplanets. *Physics of Particles and Nuclei*, 39(7):1122–1127, 2008.
- [9] Andreas Becker, Winfried Lorenzen, Jonathan J. Fortney, Nadine Nettelmann, Manuel Schöttler, and Ronald Redmer. Ab initio equations of state for hydrogen (h-reos.3) and helium (he-reos.3) and their implications for the interior of brown dwarfs. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 215(2):21, 2014.

- [10] John Lindl. Development of the indirect [U+2010]drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain. *Physics of Plasmas*, 2(11):3933–4024, 1995.
- [11] T. R. Dittrich, S. W. Haan, M. M. Marinak, S. M. Pollaine, D. E. Hinkel, D. H. Munro, C. P. Verdon, G. L. Strobel, R. McEachern, R. C. Cook, C. C. Roberts, D. C. Wilson, P. A. Bradley, L. R. Foreman, and W. S. Varnum. Review of indirect-drive ignition design options for the national ignition facility. *Physics of Plasmas*, 6(5):2164–2170, 1999.
- [12] R. W. Lee, H. A. Baldis, R. C. Cauble, O. L. Landen, J. S. Wark, A. Ng, S. J. Rose, C. Lewis, D. Riley, J. C. Gauthier, and P. Audebert. Plasma-based studies with intense x-ray and particle beam sources. *Laser Part. Beams*, 20:527, 2002.
- [13] A. Ng, T. Ao, F. Perrot, M.W.C. Dharma-Wardana, and M.E. Foord. Idealized slab plasma approach for the study of warm dense matter. *Laser and Particle Beams*, 23:527–537, 10 2005.
- [14] R. Paul Drake. *High-Energy-Density Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [15] M Koenig, A Benuzzi-Mounaix, A Ravasio, T Vinci, N Ozaki, S Lepape, D Batani, G Huser, T Hall, D Hicks, A MacKinnon, P Patel, H S Park, T Boehly, M Borghesi, S Kar, and L Romagnani. Progress in the study of warm dense matter. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 47(12B):B441, 2005.
- [16] S. H. Glenzer and R. Redmer. X-ray Thomson scattering in high energy density plasmas. *Rev. Mod. Phys.*, 81:1625, 2009.
- [17] R Fäustlin. *Warm dense matter and Thomson scattering at FLASH*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, 2010.
- [18] Vldadimir E. Fortov. *Extreme states of matter*. Springer, 2011.
- [19] D. Kremp, M. Schlanges, and W.-D. Kreaft. *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas*, volume 25. Springer, 2005.
- [20] Setsuo Ichimaru. *Plasma Physics: An Introduction to Statistical Physics of Charged Particles*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1988.
- [21] J. Sheffield, D. Froula, S. H. Glenzer, and N. C. Luhmann. *Plasma Scattering of Electromagnetic Radiation*. Academic Press, 2011.
- [22] Ronald Redmer. Physical properties of dense, low-temperature plasmas. *Physics Reports*, 282(2):35 – 157, 1997.

- [23] W.-D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, and G. Röpke. *Quantum Statistics of Charged Particle Systems*. Akademie-Verlag Berlin, Berlin, 1986.
- [24] R. Redmer and G. Röpke. Progress in the theory of dense strongly coupled plasmas. *Contributions to Plasma Physics*, 50(10):970–985, 2010.
- [25] W. Ebeling, W. Richert, W. D. Kraeft, and W. Stolzmann. Padé approximations for the thermodynamic functions of weakly interacting coulombic quantum systems. *physica status solidi (b)*, 104(1):193–202, 1981.
- [26] Frank Graziani, Michael P. Desjarlais, Ronald Redmer, and Samuel B. Trickey, editors. *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter*. Springer International Publishing, 2014.
- [27] L. A. Collins, S. R. Bickham, J. D. Kress, S. Mazevet, T. J. Lenosky, N. J. Troullier, and W. Windl. Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen. *Phys. Rev. B*, 63:184110, Apr 2001.
- [28] M. P. Desjarlais, J. D. Kress, and L. A. Collins. Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids. *Phys. Rev. E*, 66:025401, 2002.
- [29] Stanimir A. Bonev, Burkhard Militzer, and Giulia Galli. *Ab initio* simulations of dense liquid deuterium: Comparison with gas-gun shock-wave experiments. *Phys. Rev. B*, 69:014101, Jan 2004.
- [30] S. Mazevet, M. P. Desjarlais, L. A. Collins, J. D. Kress, and N. H. Magee. Simulations of the optical properties of warm dense aluminum. *Phys. Rev. E*, 71:016409, Jan 2005.
- [31] S. Mazevet, F. Lambert, F. Bottin, G. Zérah, and J. Cléroutin. *Ab initio* molecular dynamics simulations of dense boron plasmas up to the semiclassical thomas-fermi regime. *Phys. Rev. E*, 75:056404, May 2007.
- [32] Winfried Lorenzen, Bastian Holst, and Ronald Redmer. Demixing of hydrogen and helium at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 102:115701, Mar 2009.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [34] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, 118:8207, 2003.
- [35] R. Armiento and A. E. Mattsson. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Phys. Rev. B*, 72:085108, Aug 2005.
- [36] Peter Mulser and Dieter Bauer. *High Power Laser-Matter Interaction*. Springer Tracts in Modern Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2010.

- [37] E. Fünfer, B. Kronast, and H.-J. Kunze. Experimental results on light scattering by a  $\theta$ -pinch plasma using a ruby laser. *Physics Letters*, 5(2):125 – 127, 1963.
- [38] H.J. Kunze, E. Fünfer, B. Kronast, and W.H. Kegel. Measurement of the spectral distribution of light scattered by a  $\theta$ -pinch plasma. *Physics Letters*, 11(1):42 – 43, 1964.
- [39] E. E. Salpeter. Electron density fluctuations in a plasma. *Phys. Rev.*, 120:1528, 1960.
- [40] D E Evans and J Katzenstein. Laser light scattering in laboratory plasmas. *Reports on Progress in Physics*, 32(1):207, 1969.
- [41] S. H. Glenzer, G. Gregori, R. W. Lee, F. J. Rogers, S. W. Pollaine, and O. L. Landen. Demonstration of spectrally resolved x-ray scattering in dense plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 90:175002, 2003.
- [42] D. Riley, N. C. Woolsey, D. McSherry, I. Weaver, A. Djaoui, and E. Nardi. X-ray diffraction from a dense plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1704–1707, Feb 2000.
- [43] O. L. Landen, S. H. Glenzer, M. J. Edwards, R. W. Lee, G. W. Collins, R. C. Cauble, W. W. Hsing, and B. A. Hammel. Dense matter characterization by x-ray Thomson scattering. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, 71:465, 2001.
- [44] H. A. Baldis, J. Dunn, M. E. Foord, and W. Rozmus. Thomson scattering diagnostic of solid density plasmas using x-ray lasers. *Rev. Sci. Instrum.*, 73:4223, 2002.
- [45] S. H. Glenzer, G. Gregori, F. J. Rogers, D. H. Froula, S. W. Pollaine, R. S. Wallace, and O. L. Landen. X-ray scattering from solid density plasmas. *Phys. Plasmas*, 10:2433, 2003.
- [46] G. Gregori, S. H. Glenzer, F. J. Rogers, S. M. Pollaine, O. L. Landen, C. Blancard, G. Faussurier, P. Renaudin, S. Kuhlbrodt, and R. Redmer. Electronic structure measurements of dense plasmas. *Physics of Plasmas*, 11(5):2754–2762, 2004.
- [47] G. Gregori, S. H. Glenzer, H.-K. Chung, D. H. Froula, R.W. Lee, N.B. Meezan, J. D. Moody, C. Niemann, O. L. Landen, B. Holst, R. Redmer, S. P. Regan, and H. Sawada. Measurement of carbon ionization balance in high-temperature plasma mixtures by temporally resolved x-ray scattering. *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer*, 99:225, 2006.
- [48] S. H. Glenzer, O. L. Landen, P. Neumayer, R. W. Lee, K. Widmann, S. W. Pollaine, R. J. Wallace, G. Gregori, A. Höll, Th. Bornath, R. Thiele, V. Schwarz,



- W.-D. Kraeft, and R. Redmer. Observations of plasmons in warm dense matter. *Phys. Rev. Lett.*, 98:065002, 2007.
- [49] A. Ravasio, G. Gregori, A. Benuzzi-Mounaix, J. Daligault, A. Delserieys, A. Ya. Faenov, B. Loupiau, N. Ozaki, M. Rabec le Gloahec, T. A. Pikuz, D. Riley, and M. Koenig. Direct observation of strong ion coupling in laser-driven shock-compressed targets. *Phys. Rev. Lett.*, 99:135006, Sep 2007.
- [50] H. Sawada, S. P. Regan, D. D. Meyerhofer, I. V. Igumenshchev, V. N. Goncharov, T. R. Boehly, R. Epstein, T. C. Sangster, V. A. Smalyuk, B. Yaakobi, G. Gregori, S. H. Glenzer, and O. L. Landen. Diagnosing direct-drive, shock-heated, and compressed plastic planar foils with noncollective spectrally resolved x-ray scattering. *Physics of Plasmas*, 14(12), 2007.
- [51] E. Garcia Saiz, G. Gregori, D. O. Gericke, J. Vorberger, B. Barbreil, R. J. Clarke, R. R. Freeman, S. H. Glenzer, F. Y. Khattak, M. Koenig, O. L. Landen, D. Neely, P. Neumayer, M. M. Notley, A. Pelka, D. Price, M. Roth, M. Schollmeier, C. Spindloe, R. L. Weber, L. van Woerkom, K. Wunsch, and D. Riley. Probing warm dense lithium by inelastic x-ray scattering. *Nat Phys*, 4(12):940–944, December 2008.
- [52] A. L. Kritcher, P. Neumayer, J. Castor, T. Döppner, R. W. Falcone, O. L. Landen, H. J. Lee, R. W. Lee, E. C. Morse, A. Ng, S. Pollaine, D. Price, and S. H. Glenzer. Ultrafast x-ray Thomson scattering of shock-compressed matter. *Science*, 322:69, 2008.
- [53] H. J. Lee, P. Neumayer, J. Castor, T. Döppner, R. W. Falcone, C. Fortmann, B. A. Hammel, A. L. Kritcher, O. L. Landen, R. W. Lee, D. D. Meyerhofer, D. H. Munro, R. Redmer, S. P. Regan, S. Weber, and S. H. Glenzer. X-ray Thomson-scattering measurements of density and temperature in shock-compressed beryllium. *Phys. Rev. Lett.*, 102:115001, 2009.
- [54] T. Döppner, O. L. Landen, H. J. Lee, P. Neumayer, S. P. Regan, and S. H. Glenzer. Temperature measurement through detailed balance in x-ray thomson scattering. *High Energy Density Physics*, 5(3):182 – 186, 2009.
- [55] A. L. Kritcher, T. Döppner, C. Fortmann, T. Ma, O. L. Landen, R. Wallace, and S. H. Glenzer. In-flight measurements of capsule shell adiabats in laser-driven implosions. *Phys. Rev. Lett.*, 107:015002, 2011.
- [56] D. Kraus, J. Vorberger, D. O. Gericke, V. Bagnoud, A. Blažević, W. Cayzac, A. Frank, G. Gregori, A. Ortner, A. Otten, F. Roth, G. Schaumann, D. Schumacher, K. Siegenthaler, F. Wagner, K. Wunsch, and M. Roth. Probing the complex ion structure in liquid carbon at 100 gpa. *Phys. Rev. Lett.*, 111:255501, Dec 2013.

- [57] P. Sperling, E. J. Gamboa, H. J. Lee, H. K. Chung, E. Galtier, Y. Omarbakiyeva, H. Reinholz, G. Röpke, U. Zastra, J. Hastings, L. B. Fletcher, and S. H. Glenzer. Free-electron x-ray laser measurements of collisional-damped plasmons in isochorically heated warm dense matter. *Phys. Rev. Lett.*, 115:115001, Sep 2015.
- [58] J.M. Soures, R.L. McCrory, T.R. Boehly, R.S. Craxton, S.D. Jacobs, J.H. Kelly, T.J. Kessler, J.P. Knauer, R.L. Kremens, S.A. Kumpan, S.A. Letzring, W.D. Seka, R.W. Short, M.D. Skeldon, S. Skupsky, and C.P. Verdon. Omega upgrade laser for direct-drive target experiments. *Laser and Particle Beams*, 11:317–321, 6 1993.
- [59] N. K. Moncur, R. P. Johnson, R. G. Watt, and R. B. Gibson. Trident: a versatile high-power nd:glass laser facility for inertial confinement fusion experiments. *Appl. Opt.*, 34(21):4274–4283, Jul 1995.
- [60] Bo Bai, Jian Zheng, Wandong Liu, C. X. Yu, Xiaohua Jiang, Xiaodong Yuan, Wenhong Li, and Z. J. Zheng. Thomson scattering measurement of gold plasmas produced with 0.351  $\mu\text{m}$  laser light. *Physics of Plasmas*, 8(9):4144–4148, 2001.
- [61] P. Neumayer, R. Bock, S. Borneis, E. Brambrink, H. Brand, J. Caird, E.M. Campbell, E. Gaul, S. Goette, C. Haefner, T. Hahn, H.M. Heuck, D.H.H. Hoffmann, D. Javorkova, H.-J. Kluge, T. Kuehl, S. Kunzer, T. Merz, E. Onkels, M.D. Perry, D. Reemts, M. Roth, S. Samek, G. Schaumann, F. Schrader, W. Seelig, A. Tauschwitz, R. Thiel, D. Ursescu, P. Wiewior, U. Wittrock, and B. Zielbauer. Status of phelix laser and first experiments. *Laser and Particle Beams*, 23:385–389, 9 2005.
- [62] R. P. Drake. Perspectives on high-energy-density physics. *Physics of Plasmas*, 16(5):055501, 2009.
- [63] R. R. Fäustlin, Th. Bornath, T. Döppner, S. Düsterer, E. Förster, C. Fortmann, S. H. Glenzer, S. Göde, G. Gregori, R. Irsig, T. Laarmann, H. J. Lee, B. Li, K.-H. Meiwe-Broer, J. Mithen, B. Nagler, A. Przystawik, H. Redlin, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, F. Tavella, R. Thiele, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, I. Uschmann, S. M. Vinko, T. Whitcher, U. Zastra, B. Ziaja, and Th. Tschentscher. Observation of ultrafast nonequilibrium collective dynamics in warm dense hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 104:125002, Mar 2010.
- [64] Y. Ding, A. Brachmann, F.-J. Decker, D. Dowell, P. Emma, J. Frisch, S. Gilevich, G. Hays, Ph. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, A. Miahnahri, H.-D. Nuhn, D. Ratner, J. Turner, J. Welch, W. White, and J. Wu. Measurements and simulations of ultralow emittance and ultrashort electron beams in the linac coherent light source. *Phys. Rev. Lett.*, 102:254801, Jun 2009.

- [65] W. Ackermann and *et al.* Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window. *Nat. Photon.*, 1(6):336–342, June 2007.
- [66] R. Abela and *et al.* *XFEL: The European X-Ray Free-Electron Laser - Technical Design Report*. DESY, Hamburg, 2006.
- [67] A. Höll, Th. Bornath, L. Cao, T. Döppner, S. Düsterer, E. Förster, C. Fortmann, S. H. Glenzer, G. Gregori, T. Laarmann, K.-H. Meiwes-Broer, A. Przystawik, P. Radcliffe, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, R. Thiele, J. Tiggelbäumker, S. Toleikis, N. X. Truong, T. Tschentscher, I. Uschmann, and U. Zastrau. Thomson scattering from near-solid density plasmas using soft x-ray free electron lasers. *High Energy Density Phys.*, 3:120, 2007.
- [68] J. Chihara. Difference in x-ray scattering between metallic and non-metallic liquids due to conduction electrons. *J. Phys. F*, 17:295, 1987.
- [69] J. Chihara. Interaction of photons with plasmas and liquid metals - photoabsorption and scattering. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:231, 2000.
- [70] G. Gregori, S. H. Glenzer, W. Rozmus, R. W. Lee, and O. L. Landen. Theoretical model of x-ray scattering as a dense matter probe. *Phys. Rev. E*, 67:026412, 2003.
- [71] H J Lee, T Döppner, P Neumayer, J Castor, R W Falcone, C Fortmann, B A Hammel, A L Kritcher, O L Landen, R W Lee, D D Meyerhofer, D H Munro, R Redmer, S P Regan, S Weber, R Wallace, and S H Glenzer. X-ray thomson scattering measurement in shock-compressed beryllium. *Journal of Physics: Conference Series*, 244(4):042015, 2010.
- [72] Sebastien Le Pape, Paul Neumayer, Carsten Fortmann, Tilo Döppner, Paul Davis, Andrea Kritcher, Otto Landen, and Siegfried Glenzer. X-ray radiography and scattering diagnosis of dense shock-compressed matter. *Physics of Plasmas*, 17(5), 2010.
- [73] P. Neumayer, C. Fortmann, T. Döppner, P. Davis, R. W. Falcone, A. L. Kritcher, O. L. Landen, H. J. Lee, R. W. Lee, C. Niemann, S. Le Pape, and S. H. Glenzer. Plasmons in strongly coupled shock-compressed matter. *Phys. Rev. Lett.*, 105:075003, Aug 2010.
- [74] Sebastien Le Pape, Alfredo A Correa, Carsten Fortmann, Paul Neumayer, Tilo Döppner, Paul Davis, Tammy Ma, Laurent Divol, Kai-Uwe Plagemann, E Schwegler, Ronald Redmer, and Siegfried Glenzer. Structure measurements of compressed liquid boron at megabar pressures. *New Journal of Physics*, 15(8):085011, 2013.
- [75] Eberhard Engel and Reiner M. Dreizler. *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Springer, 2011.

- [76] J. Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solid and Molecules*. Cambridge University Press, 2006.
- [77] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
- [78] Dirk P. Kroese, Tim Brereton, Thomas Taimre, and Zdravko I. Botev. Why the monte carlo method is so important today. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 6(6):386–392, 2014.
- [79] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 84(20):457–484, 1927.
- [80] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 1987.
- [81] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
- [82] Friedhelm Bechstedt. *Many-Body Approach to Electronic Excitations*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [83] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 1996.
- [84] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72:2384–2393, 1980.
- [85] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81:511, 1984.
- [86] William G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, 1985.
- [87] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal – amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251, 1994.
- [88] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, November 1964.
- [89] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 137:1441, 1965.
- [90] M. Weinert and J. W. Davenport. Fractional occupations and density-functional energies and forces. *Phys. Rev. B*, 45:13709, 1992.

- [91] R. M. Wentzcovitch, J. L. Martins, and P. B. Allen. Energy versus free-energy conservation in first-principles molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 45:11372, 1992.
- [92] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [93] Jochen Heyd and Gustavo E. Scuseria. Assessment and validation of a screened coulomb hybrid density functional. *The Journal of Chemical Physics*, 120(16):7274–7280, 2004.
- [94] Jochen Heyd, Juan E. Peralta, Gustavo E. Scuseria, and Richard L. Martin. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics*, 123(17):–, 2005.
- [95] Kerstin Hummer, Judith Harl, and Georg Kresse. Heyd-scuseria-ernzerhof hybrid functional for calculating the lattice dynamics of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 80:115205, Sep 2009.
- [96] John P. Perdew and Karla Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1):1–20, 2001.
- [97] John P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10):5048–5079, May 1981.
- [98] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23):13244–13249, Jun 1992.
- [99] M. French, A. Becker, W. Lorenzen, N. Nettelmann, M. Bethkenhagen, J. Wicht, and R. Redmer. Ab initio simulations for material properties along the jupiter adiabat. *Astrophys. J. Suppl.*, 202:5, 2012.
- [100] Volker Blum, Ralf Gehrke, Felix Hanke, Paula Havu, Ville Havu, Xinguo Ren, Karsten Reuter, and Matthias Scheffler. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. *Computer Physics Communications*, 180(11):2175 – 2196, 2009.
- [101] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties: the abinit software project. *Computational Materials Science*, 25(3):478 – 492, 2002.

- [102] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauszero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [103] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [104] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558, 1993.
- [105] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [106] Winfried Lorenzen. *Phase Transitions in Hydrogen-Helium Mixtures*. Doktorarbeit, Universität Rostock, 2012.
- [107] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [108] A. Baldereschi. Mean-value point in the Brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 7:5212, 1973.
- [109] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188, 1976.
- [110] G Kresse and J Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(40):8245, 1994.
- [111] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.
- [112] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758, 1999.
- [113] M French. *Thermodynamische und Transporteigenschaften von Wasser bei hohen Drücken und hohen Temperaturen*. Doktorarbeit, Universität Rostock, 2010.

- [114] B. Holst. *Ab initio Simulationen für die Zustandsgleichung und Transportgrößen von dichtem Wasserstoff*. Doktorarbeit, Universität Rostock, 2011.
- [115] B. Holst, R. Redmer, and M. P. Desjarlais. Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 77:184201, 2008.
- [116] P. P. Edwards, M. T. J. Lodge, F. Hensel, and R. Redmer. ‘... a metal conducts and a non-metal doesn’t’. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1914):941–965, 2010.
- [117] S. Mazevet, M. Torrent, V. Recoules, and F. Jollet. Calculations of the transport properties within the {PAW} formalism. *High Energy Density Physics*, 6(1):84 – 88, 2010.
- [118] M. French, S. Hamel, and R. Redmer. Dynamical screening and ionic conductivity in water from *Ab Initio* simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 107:185901, 2011.
- [119] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12:570, 1957.
- [120] D. A. Greenwood. The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals. *Proc. Phys. Soc.*, 71:585, 1958.
- [121] Martin French, Thomas R. Mattsson, and Ronald Redmer. Diffusion and electrical conductivity in water at ultrahigh pressures. *Phys. Rev. B*, 82:174108, Nov 2010.
- [122] G. D. Mahan. *Many-Particle Physics*. Plenum Press, 1990.
- [123] G. Röpke, R. Redmer, A. Wierling, and H. Reinholz. Response function including collisions for an interacting fermion gas. *Phys. Rev. E*, 60:R2484, 1999.
- [124] H. Reinholz, R. Redmer, G. Röpke, and A. Wierling. Long-wavelength limit of the dynamical local-field factor and dynamical conductivity of a two-component plasma. *Phys. Rev. E*, 62:5648, 2000.
- [125] Kelly Warner and Gary M. Hieftje. Thomson scattering from analytical plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(2):201 – 241, 2002.
- [126] R. Thiele. *Thomsonstreuung in warmer und dichter Materie*. Doktorarbeit, Universität Rostock, 2007.
- [127] D. Bohm and E. P. Gross. Theory of plasma oscillations. b. excitation and damping of oscillations. *Phys. Rev.*, 75:1864–1876, Jun 1949.

- [128] S. H. Glenzer, W. Rozmus, B. J. MacGowan, K. G. Estabrook, J. D. De Groot, G. B. Zimmerman, H. A. Baldis, J. A. Harte, R. W. Lee, E. A. Williams, and B. G. Wilson. Thomson scattering from high-  $Z$  laser-produced plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 82:97, 1999.
- [129] Thomas Millat. *Absorption und dynamische Stossfrequenz in nichtidealen Plasmen*. Doktorarbeit, Universität Rostock, 1999.
- [130] C. Fortmann, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling, and W. Rozmus. Bremsstrahlung vs. thomson scattering in vuv-fel plasma experiments. *High Energy Density Physics*, 2(3–4):57 – 69, 2006.
- [131] Philipp Sperling. *Wechselwirkung intensiver Laser mit dichten Plasmen - Ultrakurzzeitkinetik und Diagnostik*. Doktorarbeit, Universität Rostock, 2013.
- [132] G. Röpke and A. Wierling. Dielectric function of a two-component plasma including collisions. *Phys. Rev. E*, 57:7075–7085, Jun 1998.
- [133] J. Hubbard. The description of collective motions in terms of many-body perturbation theory. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240(1223):539–560, 1957.
- [134] K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land, and A. Sjölander. Electron correlations at metallic densities. *Phys. Rev.*, 176:589–599, Dec 1968.
- [135] Fukuo Yoshida, Shozo Takeno, and Hiroshi Yasuhara. Local-field correction and dynamical structure factor of electron liquids. *Progress of Theoretical Physics*, 64(1):40–53, 1980.
- [136] Kenichi Utsumi and Setsuo Ichimaru. Dielectric formulation of strongly coupled electron liquids at metallic densities. vi. analytic expression for the local-field correction. *Phys. Rev. A*, 26:603–610, Jul 1982.
- [137] F. Brosens, L. F. Lemmens, and J. T. Devreese. Frequency-dependent exchange correction to the dielectric function of the electron gas. *physica status solidi (b)*, 74(1):45–55, 1976.
- [138] J. T. Devreese, F. Brosens, and L. F. Lemmens. Dielectric function of the electron gas with dynamical-exchange decoupling. i. analytical treatment. *Phys. Rev. B*, 21:1349–1362, Feb 1980.
- [139] J E Alvarellos and F Flores. Local field corrections for the dielectric function of an electron liquid. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 14(7):1673, 1984.
- [140] S. Ichimaru and K. Utsumi. Analytic expression for the dielectric screening function of strongly coupled electron liquids at metallic and lower densities. *Phys. Rev. B*, 24:7385, 1981.



- [141] A. Selchow, G. Röpke, A. Wierling, H. Reinholz, T. Pschiwul, and G. Zwicknagel. Dynamic structure factor for a two-component model plasma. *Phys. Rev. E*, 64:056410, 2001.
- [142] A. Höll, R. Redmer, G. Röpke, and H. Reinholz. X-ray Thomson scattering in warm dense matter. *Eur. Phys. J. D*, 29:159, 2004.
- [143] R. Thiele, R. Redmer, H. Reinholz, and G. Röpke. Using the Gould–DeWitt scheme to approximate the dynamic collision frequency in a dense electron gas. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 39:4365, 2006.
- [144] R. Thiele, T. Bornath, C. Fortmann, A. Höll, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling, S. H. Glenzer, and G. Gregori. Plasmon resonance in warm dense matter. *Phys. Rev. E*, 78:026411, Aug 2008.
- [145] R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, R. Thiele, and A. Höll. Theory of x-ray Thomson scattering in dense plasmas. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 33:77, 2005.
- [146] C. Fortmann, A. Wierling, and G. Röpke. Influence of local-field corrections on Thomson scattering in collision-dominated two-component plasmas. *Phys. Rev. E*, 81:026405, 2010.
- [147] B. Sriram Shastry. Sum rule for thermal conductivity and dynamical thermal transport coefficients in condensed matter. *Phys. Rev. B*, 73:085117, Feb 2006.
- [148] H. R. Rüter and R. Redmer. *Ab initio* simulations for the ion-ion structure factor of warm dense aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, 112:145007, 2014.
- [149] T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, and F. Sette. Collective dynamics of liquid aluminum probed by inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. E*, 63:011210, Dec 2000.
- [150] Gianluca Geloni, Vitali Kocharyan, and Evgeni Saldin. A novel self-seeding scheme for hard x-ray fels. *Journal of Modern Optics*, 58(16):1391–1403, 2011.
- [151] J Amann, W Berg, V Blank, F-J Decker, Y Ding, P Emma, Y Feng, J Frisch, D Fritz, J Hastings, et al. Demonstration of self-seeding in a hard-x-ray free-electron laser. *Nature photonics*, 6(10):693–698, 2012.
- [152] M. Shimoshiji. *Liquid metals - an introduction to the physics and chemistry of metals in the liquid state*. Academic Press, 1977.
- [153] H. R. Rüter. Struktur und dynamik dichter aluminiumplasmen. Master’s thesis, Universität Rostock, 2013.
- [154] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, 3 edition, 2006.

- [155] Léon Van Hove. Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.*, 95:249–262, Jul 1954.
- [156] J. A. Anta and A. A. Louis. Probing ion-ion and electron-ion correlations in liquid metals within the quantum hypernetted chain approximation. *Phys. Rev. B*, 61:11400–11410, May 2000.
- [157] C. M. Womack, J. N. Silverman, and F. A. Matsen. Atomic scattering factors of helium-like systems from analytic hartree-fock wave functions. *Acta Crystallographica*, 14:744, 1960.
- [158] E. Prince (ed.). *International Tables for Crystallography*, volume C. John Wiley & Sons, 2006.
- [159] L. Pauling and J. Sherman. Screening cconstant for many-electron atoms. the calculation and interpretation of x-ray term values, and the caluclation of atomic scattering facots. *Z. Kristallogr.*, 81:1–29, 1932.
- [160] A. A. Louis and N. W. Ashcroft. Extending linear response: Inferences from electron-ion structure factors. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4456–4459, Nov 1998.
- [161] D. O. Gericke, J. Vorberger, K. Wünsch, and G. Gregori. Screening of ionic cores in partially ionized plasmas within linear response. *Phys. Rev. E*, 81:065401, 2010.
- [162] Douglas C. Wilson, Paul A. Bradley, Nelson M. Hoffman, Fritz J. Swenson, David P. Smitherman, Robert E. Chrien, Robert W. Margevicius, D. J. Thoma, Larry R. Foreman, James K. Hoffer, S. Robert Goldman, Stephen E. Caldwell, Thomas R. Dittrich, Steven W. Haan, Michael M. Marinak, Stephen M. Pollaine, and Jorge J. Sanchez. The development and advantages of beryllium capsules for the national ignition facility. *Physics of Plasmas*, 5(5):1953–1959, 1998.
- [163] J. D. Lindl, P. Amendt, R. L. Berger, S. G. Glendinning, S. H. Glenzer, S. W. Haan, R. L. Kauffman, O. L. Landen, and L. J. Suter. The physics basis for ignition using indirect-drive targets on the national ignition facility. *Phys. Plasmas*, 11:339, 2004.
- [164] K.-U. Plagemann, P. Sperling, R. Thiele, M.P. Desjarlais, C. Fortmann, T. Döppner, H.J. Lee, S.H. Glenzer, and R. Redmer. Dynamic structure factor in warm dense beryllium. *New J. Phys.*, 14:055020, 2012.
- [165] V. Recoules and S. Mazevet. Temperature and density dependence of XANES spectra in warm dense aluminum plasma. *Phys. Rev. B*, 80:064110, 2009.

- [166] Dafang Li, Haitao Liu, Siliang Zeng, Cong Wang, Zeqing Wu, Ping Zhang, and Jun Yan. Quantum molecular dynamics study of expanded beryllium: Evolution from warm dense matter to atomic fluid. *Scientific Reports*, 4:5898–, July 2014.
- [167] Brian A. Mattern, Gerald T. Seidler, Joshua J. Kas, Joseph I. Pacold, and John J. Rehr. Real-space green’s function calculations of compton profiles. *Phys. Rev. B*, 85:115135, Mar 2012.
- [168] Kai-Uwe Plagemann, Hannes R. Rüter, Thomas Bornath, Mohammed Shihab, Michael P. Desjarlais, Carsten Fortmann, Siegfried H. Glenzer, and Ronald Redmer. *Ab initio* calculation of the ion feature in x-ray thomson scattering. *Phys. Rev. E*, 92:013103, Jul 2015.
- [169] R. Bredow, Th. Bornath, W.-D. Kraeft, and R. Redmer. Hypernetted chain calculations for multi-component and nonequilibrium plasmas. *Contributions to Plasma Physics*, 53(4-5):276–284, 2013.
- [170] A. N. Souza, D. J. Perkins, C. E. Starrett, D. Saumon, and S. B. Hansen. Predictions of x-ray scattering spectra for warm dense matter. *Phys. Rev. E*, 89:023108, Feb 2014.
- [171] G. A. de Wijs, G. Pastore, A. Selloni, and W. van der Lugt. Electron-ion correlation in liquid metals from first principles: Liquid mg and liquid bi. *Phys. Rev. Lett.*, 75:4480–4483, Dec 1995.
- [172] A.A. Louis and N.W. Ashcroft. Electron–ion structure factors and the general accuracy of linear response. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250–252, Part 1:9–14, 1999.
- [173] J. Vorberger and D. O. Gericke. *Ab initio* approach to model x-ray diffraction in warm dense matter. *Phys. Rev. E*, 91:033112, Mar 2015.
- [174] C. E. Starrett and D. Saumon. Electronic and ionic structures of warm and hot dense matter. *Phys. Rev. E*, 87:013104, Jan 2013.
- [175] T. Ma, T. Döppner, R. W. Falcone, L. Fletcher, C. Fortmann, D. O. Gericke, O. L. Landen, H. J. Lee, A. Pak, J. Vorberger, K. Wünsch, and S. H. Glenzer. X-ray scattering measurements of strong ion-ion correlations in shock-compressed aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, 110:065001, Feb 2013.
- [176] Z. Chen, B. Holst, S. E. Kirkwood, V. Sametoglu, M. Reid, Y. Y. Tsui, V. Recoules, and A. Ng. Evolution of ac conductivity in nonequilibrium warm dense gold. *Phys. Rev. Lett.*, 110:135001, 2013.
- [177] U. Zastrau, P. Sperling, M. Harmand, A. Becker, T. Bornath, R. Bredow, S. Dziarzhytski, T. Fennel, L. B. Fletcher, E. Förster, S. Göde, G. Gregori,

- V. Hilbert, D. Hochhaus, B. Holst, T. Laarmann, H. J. Lee, T. Ma, J. P. Mithen, R. Mitzner, C. D. Murphy, M. Nakatsutsumi, P. Neumayer, A. Przystawik, S. Roling, M. Schulz, B. Siemer, S. Skruszewicz, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, T. Tschentscher, T. White, M. Wöstmann, H. Zacharias, T. Döppner, S. H. Glenzer, and R. Redmer. Resolving ultrafast heating of dense cryogenic hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 112:105002, 2014.
- [178] Jean Cléroutin, Grégory Robert, Philippe Arnault, Christopher Ticknor, Joel D. Kress, and Lee A. Collins. Evidence for out-of-equilibrium states in warm dense matter probed by x-ray thomson scattering. *Phys. Rev. E*, 91:011101, Jan 2015.
- [179] L. B. Fletcher, H. J. Lee, T. Döppner, E. Galtier, B. Nagler, P. Heimann, C. Fortmann, S. LePape, T. Ma, M. Millot, A. Pak, D. Turnbull, D. A. Chapman, D. O. Gericke, J. Vorberger, T. White, G. Gregori, M. Wei, B. Barbrel, R. W. Falcone, C.-C. Kao, H. Nuhn, J. Welch, U. Zastrau, P. Neumayer, J. B. Hastings, and S. H. Glenzer. Ultrabright x-ray laser scattering for dynamic warm dense matter physics. *Nat Photon*, 9(4):274–279, April 2015.
- [180] O. A. Golikova. Boron and boron-based semiconductors. *physica status solidi (a)*, 51(1):11–40, 1979.
- [181] Zicheng Pan, Hong Sun, Yi Zhang, and Changfeng Chen. Harder than diamond: Superior indentation strength of wurtzite bn and lonsdaleite. *Phys. Rev. Lett.*, 102:055503, Feb 2009.
- [182] Mikhail I. Erements, Viktor V. Struzhkin, Ho-kwang Mao, and Russell J. Hemley. Superconductivity in boron. *Science*, 293(5528):272–274, Juli 2001.
- [183] Koun Shirai, Haruhiko Dekura, and Akira Masago. Superconductivity research on boron solids and an efficient doping method. *J. Phys.: Conference Series*, 176(1):012001, 2009.
- [184] Tadashi Ogitsu, François Gygi, John Reed, Yukitoshi Motome, Eric Schwegler, and Giulia Galli. Imperfect crystal and unusual semiconductor: Boron, a frustrated element. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(5):1903–1909, 2009.
- [185] Paul-François Paradis, Takehiko Ishikawa, and Shinichi Yoda. Noncontact density measurements of liquid, undercooled, and hightemperature solid boron. *Appl. Phys. Lett.*, 86:151901, 2005.
- [186] Gleb Parakhonskiy, Natalia Dubrovinskaia, Elena Bykova, Richard Wirth, and Leonid Dubrovinsky. Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma. *Scientific Reports*, 1:96–, September 2011.

- [187] Michiel J. van Setten, M. A. Uijtewaald, Gilles A. de Wijs, and Robert A. de Groot. Thermodynamic stability of boron: the role of defects and zero point motion. *Journal of the American Chemical Society*, 129(9):2458–2465, 2007. PMID: 17295480.
- [188] David L. Price, Ahmet Alatas, Louis Hennet, Noël Jakse, Shankar Krishnan, Alain Pasturel, Irina Pozdnyakova, Marie-Louise Saboungi, Ayman Said, Richard Scheunemann, Walter Schirmacher, and Harald Sinn. Liquid boron: X-ray measurements and *ab initio* molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 79:134201, Apr 2009.
- [189] V M Adamyan, A A Mihajlov, N M Sakan, V A Srećković, and I M Tkachenko. The dynamic conductivity of strongly non-ideal plasmas: is the drude model valid? *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 42(21):214005, 2009.
- [190] Yu. V. Arkhipov, A. Askaruly, F. B. Baimbetov, D. Ballester, A. E. Davletov, G. M. Meirkanova, and I. M. Tkachenko. Optical properties of model moderately coupled plasmas. *Contributions to Plasma Physics*, 50(2):165–176, 2010.
- [191] N. V. Smith. Classical generalization of the drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B*, 64:155106, Sep 2001.
- [192] A. D. Baczewski, L. Shulenburger, M. P. Desjarlais, S. B. Hansen, and R. J. Magyar. X-ray thomson scattering in warm dense matter without the chihara decomposition. *Phys. Rev. Lett.*, 116:115004, Mar 2016.
- [193] S. A. Yi, A. N. Simakov, D. C. Wilson, R. E. Olson, J. L. Kline, D. S. Clark, B. A. Hammel, J. L. Milovich, J. D. Salmonson, B. J. Kozioziemski, and S. H. Batha. Hydrodynamic instabilities in beryllium targets for the national ignition facility. *Physics of Plasmas*, 21(9), 2014.
- [194] M. Bassan, P. Andrew, G. Kurskiev, E. Mukhin, T. Hatae, G. Vayakis, E. Yatsuka, and M. Walsh. Thomson scattering diagnostic systems in iter. *J. Instrum.*, 11(01):C01052, 2016.

# Tabellarischer Lebenslauf

01.09.1985	Geboren in Hamburg
08/1991 - 07/1995	Besuch der "Grundschule Harburger Straße", Buxtehude
08/1995 - 07/1997	Besuch der Örientierungsstufe Nord"
08/1997 - 06/2005	Besuch des "Halepagen Gymnasiums"
10/2005 - 10/2010	Physikstudium an der Universität Rostock mit Abschluss Diplom, Titel der Diplomarbeit: SStruktur von Bor unter hohen Drücken"
2011 - 2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 652 der DFG SStarke Korrelation und kollektive Phänomene im Strahlungsfeld: Coulombsysteme, Cluster und Partikel"

## Liste der Veröffentlichungen

- K.-U. Plagemann, P. Sperling, R. Thiele, M. P. Desjarlais, C. Fortmann, T. Döppner, H. J. Lee, S. H. Glenzer und R. Redmer  
*Dynamic structure factor in warm dense beryllium*  
New Journal of Physics, **14**, 055020 (2012)  
13 Seiten
- S. Le Pape, A. A. Correa, C. Fortmann, P. Neumayer, T. Döppner, P. Davis, T. Ma, K.-U. Plagemann, R. Redmer und S. H. Glenzer  
*Structure measurements of compressed liquid boron at megabar pressures*  
New Journal of Physics, **15**, 085011 (2013)  
10 Seiten
- C. R. D. Brown, D. O. Gericke, M. Cammarata, B. I. Cho, T. Döppner, K. Engelhorn, E. Förster, C. Fortmann, D. Fritz, E. Galtier, S. H. Glenzer, M. Harmand, P. Heimann, N. L. Kugland, D. Q. Lamb, H. J. Lee, R. W. Lee, H. Lemke, M. Makita, A. Moinard, C. D. Murphy, B. Nagler, P. Neumayer, K.-U. Plagemann, R. Redmer, D. Riley, F. B. Rosmej, P. Sperling, S. Toleikis, S. M. Vinko, J. Vorberger, S. White, T. G. White, K. Wünsch, U. Zastrau, D. Zhu, T. Tschentscher und G. Gregori  
*Evidence for a glassy state in strongly driven carbon*  
Scientific Reports, **4**, 5214 (2014)  
6 Seiten
- K.-U. Plagemann, H. Rüter, T. Bornath, M. Shihab, M. P. Desjarlais, C. Fortmann, S. H. Glenzer und R. Redmer  
*Ab initio calculation of the ion feature in x-ray Thomson scattering*  
Physical Review E, **92**, 013103 (2015)  
8 Seiten

## Liste der Fachvorträge

- K.-U. Plagemann, P. Sperling and R. Redmer  
*Calculation of the dynamic structure factor with ab initio simulations for warm dense matter*  
Graduiertenseminar des Institutes für Physik,  
Rostock (2011)
- K.-U. Plagemann, P. Sperling and R. Redmer  
*Dynamic conductivity and dynamic structure factor for beryllium*  
Seminar der Quantentheorie und Vielteilchensysteme, Statistische Physik, Molekulare Quantendynamik, Theoretische Clusterphysik und Nanophotonik,  
Rostock (2011)

- K.-U. Plagemann, P. Sperling and R. Redmer  
*Dynamic conductivity and dynamic structure factor for beryllium*  
Peak Brightness Collaborating Meeting,  
Hamburg (2012)
- K.-U. Plagemann, P. Sperling and R. Redmer  
*Dynamic conductivity and dynamic structure factor for beryllium*  
Seminar der Quantentheorie und Vielteilchensysteme, Statistische Physik, Molekulare Quantendynamik, Theoretische Clusterphysik und Nanophotonik,  
Rostock (2012)
- K.-U. Plagemann, P. Sperling and R. Redmer  
*Thomson scattering and dynamic structure factor*  
33th International Workshop on Physics of High Energy Density in Matter,  
Hirschegg, Österreich (2013)
- K.-U. Plagemann, and R. Redmer  
*Thomson scattering and structure factor of warm dense matter*  
Graduiertenseminar des Institutes für Physik,  
Rostock (2013)
- K.-U. Plagemann, M. Schöttler and R. Redmer  
*Structure factor and electric conductivity of carbon*  
34th International Workshop on Physics of High Energy Density in Matter,  
Hirschegg, Österreich (2014)
- K.-U. Plagemann, H. Rüter, T. Bornath, C. Fortmann, M. P. Desjarlais and R. Redmer  
*Static and dynamic structure factors for warm dense matter*  
Strongly Coupled and Correlated Systems 2014,  
Santa Fe, USA (2014)
- K.-U. Plagemann and H. Rüter  
*Dynamic structure factor in warm dense matter*  
Seminar der Quantentheorie und Vielteilchensysteme, Statistische Physik, Molekulare Quantendynamik, Theoretische Clusterphysik und Nanophotonik,  
Rostock (2014)
- K.-U. Plagemann, H. Rüter and R. Redmer  
*Dynamic structure factor in warm dense matter*  
SFB Workshop,  
Plau am See (2014)



- K.-U. Plagemann, H. Rüter, T. Bornath, M. Shihab, M. P. Desjarlais, C. Fortmann, S. Glenzer and R. Redmer  
*Ab initio calculation of the ion feature in X-ray Thomson scattering*  
Correlation Effects in Radiation Fields 2015,  
Rostock (2015)

## Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinen Betreuer, Prof. Dr. Ronald Redmer, bedanken, der es mir ermöglicht hat, in der Arbeitsgruppe Statistische Physik an der Universität Rostock meine Diplomarbeit sowie meine Dissertation anzufertigen und mir stets mit Rat zur Seite stand. Dank gehört auch allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die nicht nur für ein angenehmes Arbeitsklima sorgten, sondern mir auch bei Problemen immer hilfreich zur Seite standen. Hervorheben möchte ich hier auch das Administratorenteam um Winfried, Bastian, Mandy, Clemens, Manuel und Martin, das mir meine Sonderwünsche immer wieder erfüllte. Besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen Volker, Philipp, Richard und Mandy: ihr habt mit unserem Kulturprogramm für eine angenehme Promotionszeit gesorgt. Ich möchte auch meinen Freunden danken, die mein Leben außerhalb der Universität sehr bereichert haben und, auch wenn wir uns nicht oft gesehen haben, zu mir hielten. Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium ermöglichten und mich immer unterstützt haben.

# Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Rostock, 28. September 2016

Kai-Uwe Plagemann